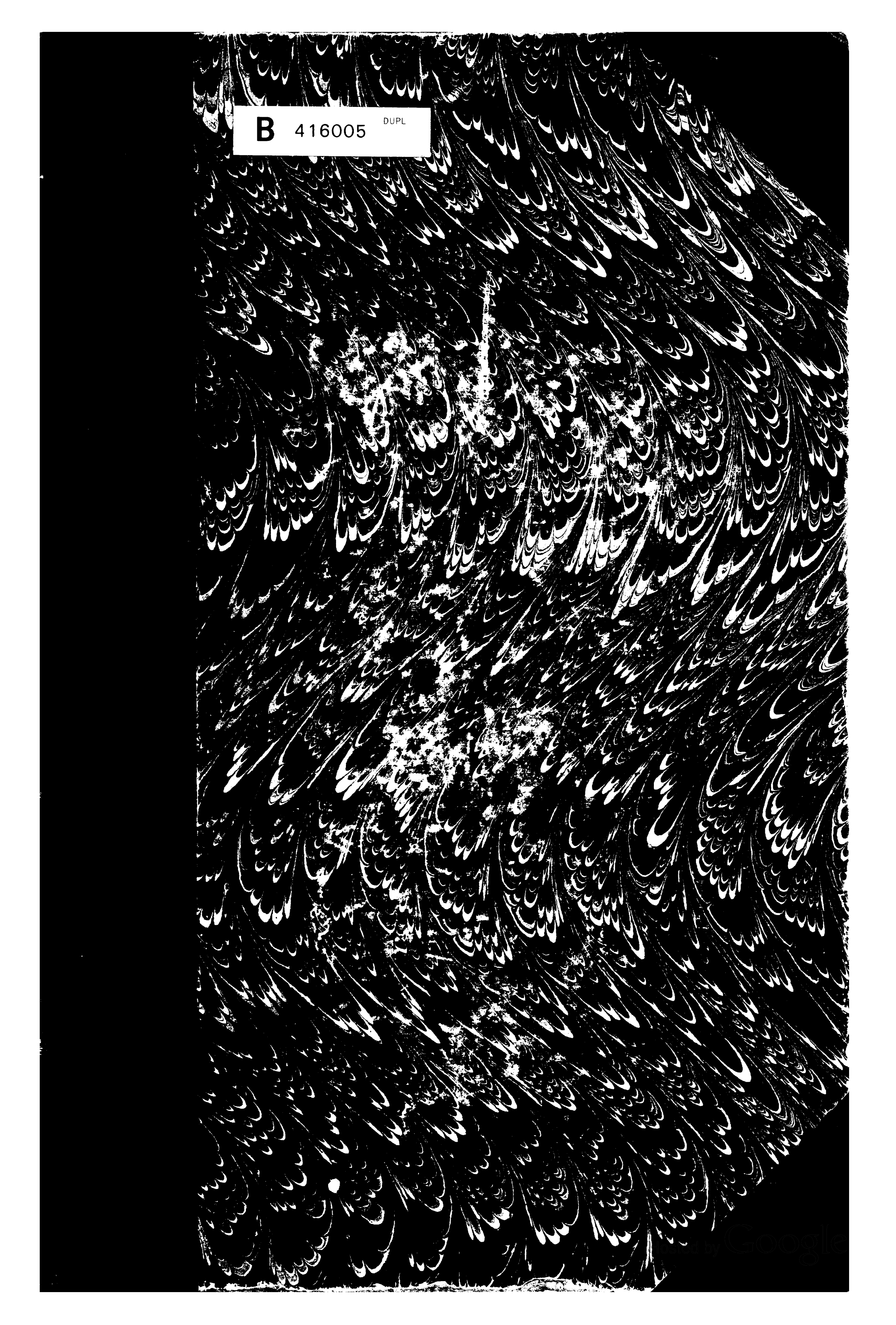
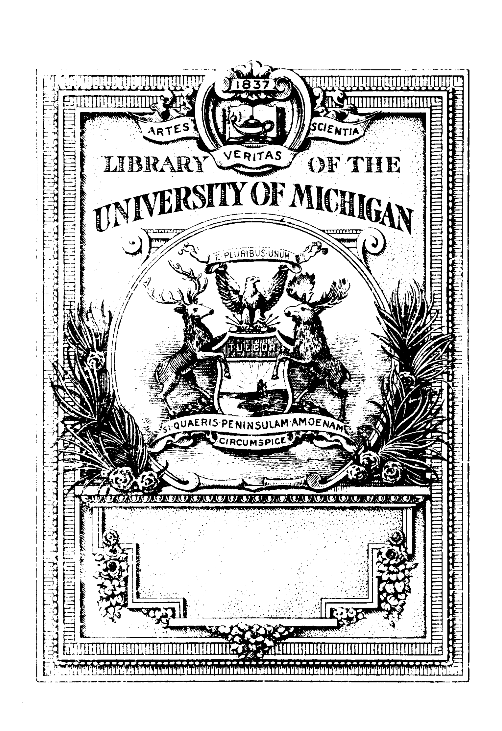

B 416005 DUPL


1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE

ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, W. H. BAKHUIS ROOZEBOOM IN AMSTERDAM,
M. BERTHELOT IN PARIS, J. W. BRÜHL IN HEIDELBERG, H. LE CHATELIER IN PARIS,
A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, H. LANDOLT IN BERLIN,
O. LEHMANN IN KARLSRUHE, D. MENDELEJEW UND N. MENSCHUTKIN IN ST. PETERSBURG,
W. NERNST IN GÖTTINGEN, A. A. NOYES IN BOSTON,
O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN GRAZ, W. RAMSAY IN LONDON,
R. SCHIFF IN PISA, W. SPRING IN LÜTTICH, J. THOMSEN IN KOPENHAGEN,
T. E. THORPE IN LONDON

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN 'T HOFF**

PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU LEIPZIG — PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU BERLIN

L. BAND. 6 HEFT

MIT DEN BILDNISSEN VON WILH. OSTWALD UND J H. VAN 'T HOFF IN HELIOGRAVÜRE,
19 FIGUREN IM TEXT, SOWIE TITEL UND INHALT ZUM L. BAND

LEIPZIG
VERLAG VON WILHELM ENGELMANN
1905

Ausgegeben am 7. Februar 1905.

Inhalt.



ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, W. H. BAKHUIS ROOZEBOOM IN AMSTERDAM,
M. BERTHELOT IN PARIS, J. W. BRÜHL IN HEIDELBERG, H. LE CHATELIER IN PARIS,
A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, H. LANDOLT IN BERLIN,
O. LEHMANN IN KARLSRUHE, D. MENDELEJEW UND N. MENSCHUTKIN IN ST. PETERSBURG,
W. NERNST IN GÖTTINGEN, A. A. NOYES IN BOSTON,
O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN GRAZ, W. RAMSAY IN LONDON,
R. SCHIFF IN PISA, W. SPRING IN LÜTTICH, J. THOMSEN IN KOPENHAGEN,
T. E. THORPE IN LONDON

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN 'T HOFF**

PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU LEIPZIG — PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU BERLIN

FÜNFZIGSTER BAND

MIT 92 FIGUREN IM TEXT

UND DEN BILDNISSEN VON WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF IN HELIOGRAVÜRE

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1905



Inhalt des fünfzigsten Bandes.

Heft 1.

Ausgegeben am 18. November 1904.

Seite

Referate.

Heft 2.

Ausgegeben am 16. Dezember 1904.

Referate.

Bücherschau.



Heft 3.

Ausgegeben am 20. Dezember 1904.

Referate.



Bücherschau.

Heft 4.

Ausgegeben am 30. Dezember 1904.

Referate.

Bücherschau.

Heft 5.

Ausgegeben am 24. Januar 1905.

Referate.



Heft 6.

Ausgegeben am 7. Februar 1905.

Referate.

Druck von Pöschel & Trepte in Leipzig.

Über Salzbildungen in Lösungen, insbesondere bei tautomerisierbaren Körpern (Pseudosäuren, Pseudobasen). I[1]).

Von

J. W. Brühl und **H. Schröder.**

Inhalt:

I. Einleitung.

Die chemischen, wie die physikalischen Eigenschaften der umlagerungsfähigen, sogenannten tautomerisierbaren Gebilde haben schon vor längerer Zeit das Interesse des einen von uns in Anspruch genommen. Vor zehn Jahren hat derselbe zuerst eine eingehende spektrochemische Untersuchung dieser Verbindungen im homogenen Zustande ausgeführt[2]). Die hierbei gemachten Erfahrungen ermöglichten es denn auch, den so wichtigen Vorgang der tautomeren Umwandlungen in Lösungen, innerhalb verschiedenartiger Medien zu verfolgen[3]).

Die tautomerisierbaren Gebilde haben, wie seit jeher bekannt, entweder mehr oder minder saure Eigenschaften, wie die Körper vom Typus des Acetessigesters, oder basische, wie gewisse Amido-, resp. Imidoverbindungen, oder sie zeigen gleichzeitig beide Eigenschaften, sind also „amphoter", wie manche Oxime. Wenn diese Körper in einem neutralisierenden Medium gelöst werden, so kann natürlich bei diesem Lö-

[1]) Aus den Verhandlungen des Naturhistorisch-Medizinischen Vereins in Heidelberg.

[2]) J. W. Brühl, Studien über Tautomerie: Journ. f. prakt. Chemie **50,** 119 (1894).

[3]) J. W. Brühl, Die Rolle der Medien im Lösungsvorgange: Diese Zeitschr. **30,** 1 (1899). — Über tautomere Umwandlungen in Lösungen: Diese Zeitschr. **34,** 1 (1900).

sungsvorgange (welcher zugleich eine Salzbildung darstellt) auch unter Umständen, die von der Natur der gelösten Körper und der Lösungsmittel abhängen werden, eine tautomere Umwandlung stattfinden. Hat das gebildete Salz eine andere chemische Konstitution (desmotrope Form) als die ursprüngliche Säure, resp. Base, so bezeichnet man dieselben nach Hantzsch als „Pseudosäure“ oder „Pseudobase“.

Die Untersuchung der spektrochemischen Eigenschaften der Lösungen gibt nun, wie in den angeführten Arbeiten gezeigt worden ist, nicht allein darüber Auskunft, ob überhaupt eine tautomere Umwandlung stattgefunden hat, oder nicht, sondern auch über den eventuellen Grad und die Art einer solchen Umlagerung (Enolisation, Ketisation, Aldisation). Demnach muss auch, wie von vornherein keinem Zweifel unterliegen kann, auf spektrochemischem Wege festzustellen sein, ob bei einem Neutralisationsvorgange tautomere Umwandlungen stattfinden oder nicht, eventuell welcher Art diese sind. Es muss also auf diesem Wege auch mit Sicherheit zu entscheiden sein, ob die in Lösung gebrachten Verbindungen etwa Pseudosäuren, resp. Pseudobasen sind.

Wegen der grossen Bedeutung, welche allem Anschein nach gerade diesen salzbildenden, tautomerisierbaren und zum Teil auch amphoteren Körpern in den Lösungen der belebten Natur — in den organisierten Säften — zukommt, wird die Kenntnis der Vorgänge bei der Salzbildung und überhaupt bei der Lösung solcher Körper auch für die Biochemie von Wichtigkeit werden.

Die vorliegende, in diesem Sinne unternommene Untersuchung schliesst sich also den früher von dem einen von uns veröffentlichten Arbeiten über tautomere Verbindungen und über ihre Umwandlungen in Lösungen unmittelbar an. Durch eine bedeutende Erweiterung der Methoden und namentlich auch durch Anwendung derselben gerade auf den Vorgang der Salzbildung sind wir zu Resultaten von fundamentaler Wichtigkeit gelangt. Es hat sich ein höchst interessanter Zusammenhang der chemischen Optik und der Elektrochemie ergeben, welcher für die Theorie der Lösungen und für ihre Anwendung von gleich weittragender Bedeutung werden dürfte.

Als Objekt unserer Untersuchung haben wir den ersten und klassischen Typus der tautomerisierbaren Gebilde gewählt, nämlich den Typus des Acetessigesters. Zu demselben gehören auch die Ester der schon sehr eingehend studierten Kampfocarbonsäure[1]). Weshalb unsere

[1]) J. W. Brühl, Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 3382. 3708 (1891); **26**, 290 (1893); **35**, 3510. 3619. 4030. 4113 (1902); **36**, 668. 1305. 1722. 4272 (1903). — J. W. Brühl und H. Schröder, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2512 (1904).



Wahl gerade zuerst auf diese Körper fiel, wird sich aus dem Folgenden ergeben.

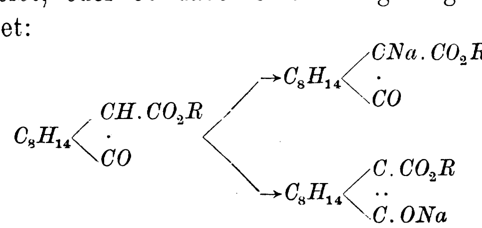
Die merkwürdigen Erscheinungen, welche beim Studium der Reaktionen der Kampfocarbonsäureester und ihrer Natriumsalze zutage traten, haben zu mancherlei Schlüssen und mehr oder weniger begründeten Vermutungen Anlass gegeben. So war u. a. festgestellt worden, dass diejenigen Natriumverbindungen dieser Ester, welche innerhalb von Benzol, Ligroin, Äther und anderweitigen schlecht dissociierenden Medien entstehen und darin gelöst bleiben, von Alkylhaloiden absolut nicht verändert werden. Stellt man dagegen die Natriumverbindungen in alkoholischen Lösungen — also in gut dissociierenden Medien — dar, so lassen sie sich in diesem Zustande, allerdings nur langsam, jedoch vollständig mit den Alkylhaloiden umsetzen. Es bilden sich Alkylderivate, und zwar in diesem Falle ausschliesslich Derivate der Ketoform: $C_8H_{14}\langle\begin{matrix} CR'.CO_2R \\ | \\ CO \end{matrix}$ [1]. — Ganz anders wirken Acylhaloide. Diese reagieren sowohl auf die innerhalb Benzol, Äther usw., als auch auf die innerhalb Wasser, Alkoholen usw. gebildeten Natriumsalze mit der grössten Leichtigkeit. In diesem Falle bilden sich aber, sei nun das Medium ein dissociierendes oder ein nichtdissociierendes, auch nicht die geringsten Spuren von Ketoderivaten, sondern einzig die Enolverbindungen: $C_8H_{14}\langle\begin{matrix} C.CO_2R \\ \| \\ C.O.Ac \end{matrix}$ [2]. Eine befriedigende Erklärung für diese höchst auffallenden und wohl bisher beispiellosen Erscheinungen war schwer zu finden. Vorläufig begnügte man sich mit der Annahme, dass es zwei Reihen von Natriumverbindungen gebe, von denen die in alkoholischen Lösungen entstehenden und mit Alkylhaloiden reagierenden die ketonförmigen C-Salze: $C_8H_{14}\langle\begin{matrix} C.Na.CO_2R \\ | \\ CO \end{matrix}$, die in nichtdissociierenden Medien gebildeten und gegen Alkylhaloide passiven die enolförmigen O-Salze: $C_8H_{14}\langle\begin{matrix} C.CO_2R \\ \| \\ C.ONa \end{matrix}$ darstellen [3].

Die freien Ester schienen sich dagegen in Lösungen umgekehrt zu verhalten wie die Estersalze. Denn jene lieferten gerade in alkoholischen Medien die für Enole als charakteristisch betrachteten Färbungen mit Eisenchlorid, während diese Reaktion in benzolischen und andern nicht dissociierenden Lösungsmitteln ausblieb [4]. Hiernach hatte es also

[1]) J. W. Brühl, Ber. d. d. chem, Ges. **35**, 3619 (1902).
[2]) Loc. cit. **35**, 4030; **36**, 4273 (1903).
[3]) Loc. cit. **35**, 3632. [4]) Loc. cit. **36**, 671.

den Anschein, als wenn die freien Ester gerade in alkoholischen Lösungen in Form der Enole enthalten seien, während die in Benzol und dergleichen Medien gelösten Ester als Ketoformen vorlägen. Diese Anschauung liess sich aber wieder mit den aus dem Verhalten der Estersalze gezogenen, entgegengesetzten Schlussfolgerungen schwer vereinbaren.

Um einen Einblick in diese auf rein chemischem Wege unaufklärbaren und anscheinend ziemlich verwickelten Verhältnisse zu gewinnen, wurde eine umfassende physiko-chemische Untersuchung vorgenommen. Zu dem Zwecke wurden sowohl die Molgewichte der Kampfocarbonsäure, ihrer Salze, Ester und Estersalze, als auch ihr elektrisches Leitvermögen in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt. Ferner wurden die Estersalze hinsichtlich ihrer Beständigkeit gegenüber Wasser, Alkoholen und nicht dissociierenden Medien, also in bezug auf Hydrolyse, Alkoholyse usw. geprüft. Diese Versuche werden zum grössern Teil erst im VI. Kapitel zu erörtern sein. Hier wenden wir uns zunächst zu der Besprechung unserer eingehenden spektrochemischen Untersuchungen, welche also in erster Linie festzustellen hatten, ob bei der Bildung der Natriumverbindungen der Kampfocarbonsäureester in Lösungen die Konstitution des als (schwache) Säure fungierenden Esters unverändert bleibt, oder ob dabei eine Umlagerung desselben (Enolisation) stattfindet:



Es wäre das einfachste und in mancher Beziehung wünschenswert gewesen, diese Salzbildung in wässerigen Lösungen vornehmen und optisch verfolgen zu können. Dies war aber in dem vorliegenden Falle unmöglich. Denn es hatte sich gezeigt, dass die Ester der Kampfocarbonsäure in wässerigen Alkalien entweder nur wenig oder gar nicht löslich sind (Äthyl-, resp. Amylester), oder dass sie, wie der Methylester, zwar genügend löslich, aber in der alkalischen Lösung so stark hydrolytisch gespalten sind, dass, wie bei dem Acetessigester in wässerig-alkalischer Lösung, eine sehr rasche Selbstverseifung stattfindet[1]). Der Methylester der Kampfocarbonsäure hatte bei der quantitativen Prüfung das Folgende ergeben[2]).

[1]) J. W. Brühl, Ber. d. d. chem. Ges. **35,** 3512. 4119 (1902); **36,** 1310 (1903).
[2]) J. W. Brühl und H. Schröder, loc. cit. **37,** 2521 (1904).



5·0958 g Ester waren in den berechneten 24·25 ccm $^1/_1$-norm. Natronlauge gelöst worden, und von dieser Lösung (28·5 ccm) wurden je 2 ccm (enthaltend 0·3576 g Ester) mit ca. $^1/_3$-norm. Salzsäure und Phenolphtaleïn bei 17° titriert worden. 1 ccm Salzsäure entsprach 0·01349 g Natronlauge.

	nach Minuten	ccm $^1/_3$-n. HCl	entsprechend $NaOH$	unverseifter Ester	verseifter Ester	verseift %
I.	20	3·18	0·0429	0·2251	0·1325	37·05
	43	2·55	0·0344	0·1805	0·1771	49·53
	50	2·40	0·0324	0·1699	0·1877	52·49
	60	1·35	0·0182	0·0956	0·2620	73·26
II.	6	4·65	0·0627	0·3291	0·0285	7·97
	18	3·45	0·0465	0·2442	0·1134	31·71
	35	2·85	0·0385	0·2017	0·1559	43·60
	53	2·10	0·0283	0·1486	0·2090	58·45
III. für je 4 ccm der Lösung:						
	17	7·20	0·0971	0·5096	0·2056	28·75
	57	3·20	0·0432	0·2265	0·4887	68.33
	60	2·90	0·0391	0·2052	0·5100	71·31

Aus diesen Zahlen ersieht man, dass sich nach ungefähr 1 Stunde mehr als 70% des Estersalzes verseift haben.

Ganz anders verhalten sich aber absolut alkoholische Lösungen der *Na*-Estersalze. Vermischt man bei 17° 4·5231 g Amylester der Kampfocarbonsäure mit der äquivalenten Menge, d. i. mit 32·14 ccm einer 2·86-volumenprozentigen, Natriummethylatlösung in absolutem Methylalkohol und unterwirft je 2 ccm dieser Lösung (36·2 ccm) der Titration mit $^1/_3$-norm. Salzsäure, indem man gut mit Eis kühlt, dann mit je 2 ccm Wasser versetzt und rasch arbeitet, so findet man nach verschiedenen Zeiten stets die gleiche Menge Natrium wieder:

nach Minuten	Verbrauchte ccm $^1/_3$-n. HCl	Gefundene Menge Na in 2 ccm	Berechnete Menge Na in 2 ccm
7	2·80	0·0217	0·02163
10	2·80	0·0217	—
20	2·75	0·0213	—
62	2·79	0·0216	—
147	2·78	0·0215	—

Das natriumkampfocarbonsaure Amyl wird also in absolut methylalkoholischer Lösung bei 17° im Verlaufe mehrerer Stunden garnicht verseift — was sich durch Fehlen von Hydroxylionen und durch das Ausbleiben einer Alkoholyse erklärt.

Auch die im Schosse von Benzol, Äther oder Ligroin gebildeten und darin löslichen Natriumsalze der Kampfocarbonsäureester scheinen durchaus beständig zu sein.

Für die spektrochemischen Versuche wurden die Salzbildungen in absolut alkoholischen Lösungen vorgenommen. Es wurde also Natrium in einer bestimmten Menge eines Alkohols, z. B. Methylalkohol, aufgelöst und zu dieser titrierten Flüssigkeit die äquivalente Menge des entsprechenden Esters der Kampfocarbonsäure, also Methylester bei Anwendung von Natriummethylat, hinzugefügt. Sowohl die Bestandteile: der Alkohol, die Natriumalkoholatlösung und der Ester, als auch die Mischung derselben, nämlich die gebildete Salzlösung, wurden optisch untersucht.

Wir haben nun unsere nächstliegende Aufgabe: die chemische Konstitution der gelösten Estersalze der Kampfocarbonsäure zu ermitteln, nach drei spektrochemischen Methoden durchgeführt.

Erste Methode: Die Salzlösung wurde rechnerisch als eine Mischung der angewandten Menge des Esters und der bekannten Menge der Alkoholatlösung behandelt. Nach der optischen Mischungsregel von Biot und Arago lassen sich dann die Konstanten der Bestandteile ableiten. Auf diese Weise wurde die Molrefraktion und -dispersion des gelösten Esters ermittelt. Es musste sich auf diesem Wege sofort zeigen, ob der betreffende Ester durch die Lösung in alkoholischem Natriumalkoholat — also bei der Salzbildung — seine ursprüngliche Konstitution beibehalten, oder ob er sie geändert habe. Im erstern Falle müsste sich Molrefraktion und -dispersion des gelösten und des ungelösten Esters als gleich ergeben, im andern Falle aber müssten die optischen Werte des gelösten Esters infolge der Umlagerung (Enolisation) ganz auffallend angewachsen sein.

Wir bezeichnen diese erste Methode als Bestimmung der Konstitution der Salze durch Ermittlung der spektrochemischen Funktionen des Salzradikals.

Zweite Methode: Zieht man die Konstanten des in der oben erwähnten Weise ermittelten Salzradikals von denjenigen des Salzes ab, so ergeben sich die Werte des gelösten Metalls. Im Falle das Natrium in diesen Estersalzen an Sauerstoff gebunden ist, also in der Kombination $NaOR$, wird es voraussichtlich die nämlichen optischen Konstanten aufweisen, wie das Natrium in andern gewöhnlichen Salzen und in der Natronlauge. Im Falle aber das Metall in diesen Estersalzen nicht an Sauerstoff, sondern an Kohlenstoff gebunden ist (Ketoform), wird es wahrscheinlich merklich andere Konstanten besitzen.

Wir bezeichnen diese zweite Methode als die Bestimmung

der Konstitution der Salze durch Ermittlung der optischen Funktionen des Salzmetalls.

Dritte Methode: Wir bilden die Estersalze, indem wir eine alkoholische Lösung eines Natriumalkoholats mit der äquivalenten Menge des reinen Esters vermischen. Bezeichnen wir das Radikal, welches mit Wasserstoff den Ester, resp. mit Natrium das Estersalz bildet, mit R, so vollzieht sich also die Salzbildung nach dem Schema:

$$HR + C_nH_{2n+1}ONa = NaR + C_nH_{2n+1}OH. \qquad \text{(I)}$$

Wenden wir die optische Mischungsregel von Biot und Arago auf diese Lösungen an und bezeichnen mit (M) die optische Funktion — also Molrefraktion oder -dispersion — der Glieder dieses Systems, so ergibt sich:

$$(M)NaR - (M)HR = (M)C_nH_{2n+1}ONa - (M)C_nH_{2n+1}OH = \Delta = \text{konstant.} \qquad \text{(Ia)}$$

Die Differenz Δ ist eine Konstante, welche nur von der Natur des angewandten Alkohols und von der Konzentration abhängig sein kann.

Gleichung (Ia) ist nun offenbar nur insoweit gültig, als die optische Mischungsregel anwendbar ist. Infolge der spektrochemischen Arbeiten des einen von uns ist aber bekannt, dass die optischen Funktionen der chemischen Verbindungen nur in dem Fall sich additiv aus denjenigen ihrer Komponenten zusammensetzen, wenn die atomaren Bindungsverhältnisse unverändert bleiben.

Wenn also bei der Salzbildung eine Umlagerung des Radikals R des Esters zu einem neuen Radikal R' erfolgt, so wird die Gleichung (Ia) zu den Ungleichungen:

$$(M)NaR' - (M)HR < \Delta, \qquad \text{(Ib)}$$

oder:

$$(M)NaR' - (M)HR > \Delta. \qquad \text{(Ic)}$$

Alle drei möglichen Fälle kommen tatsächlich in der Natur vor, wie schon die frühern Untersuchungen des einen von uns über Lösungen von tautomeren Körpern gezeigt haben[1]). Die Gleichung (Ia) trifft zu, wenn durch den Lösungsvorgang keine Umlagerung stattfindet, also R konstant bleibt; die Beziehung (Ib) gilt, wenn eine Enolform in eine Ketoform übergeht, in welchem Falle ja die optische Funktion des neugebildeten Radikals $R' < R$ wird; die Relation (Ic) entspricht der Umwandlung einer Ketoform in eine Enolform, wodurch bekanntlich die Funktion des umgewandelten $R' > R$ wird.

[1]) J. W. Brühl, Die Rolle der Medien im Lösungsvorgange: Diese Zeitschr. **30,** 1 (1899). — Über tautomere Umwandlungen in Lösungen: loc. cit. **36,** 1 (1900).



Im vorliegenden Falle ist die Ungleichung (Ib) ausgeschlossen, denn alle Kampfocarbonsäureester sind im homogenen Zustande zweifellos Ketoverbindungen, sie können somit durch den Lösungsvorgang (Salzbildung) nur entweder in dieser desmotropen Form erhalten bleiben (R = konstant; Gleichung [Ia]), oder sie werden hierdurch enolisiert ($R' > R$; Ungleichung [Ic]).

Die Feststellung der Werte Δ für die verschiedenen Alkohole einerseits, die Bestimmung der Differenz zwischen den optischen Funktionen der Natriumsalze und der zugehörigen Ester (welche hier die Rolle von Säuren spielen) anderseits wird also sichere Auskunft darüber geben, ob die Ester bei der Salzbildung unverändert bleiben, oder ob sie hierbei enolisiert werden. Im erstern Falle wird die erwähnte Differenz $= \Delta$, im andern Falle wird sie $> \Delta$ sein müssen.

Wir bezeichnen diese dritte Methode der Bestimmung der Konstitution der Salze als „spektrochemische Differentialmethode“.

Nach einem dieser letztern Methode im Prinzip ähnlichen Verfahren ist die Salzbildung in wässerigen Lösungen von Le Blanc und Rohland[1]) bei anorganischen Säuren und organischen Carbonsäuren, und von Muller und Bauer[2]) bei Oximen untersucht worden. —

Zur Ermittlung der Konstitution der Salze in Lösungen stehen uns also drei spektrochemische Methoden zur Verfügung, welche drei verschiedene Arten von Konstanten liefern, von denen jede Art auf eine bestimmte Konstitution schliessen lässt. Diese drei Methoden kontrollieren sich also gegenseitig und verleihen der Untersuchung hierdurch einen hohen Grad von Zuverlässigkeit.

II. Spektrochemische Konstanten der Estersalzlösungen und ihrer Komponenten.

1. Die homogenen Ester der Kampfocarbonsäure.

Obwohl die spektrochemischen Konstanten der reinen Kampfocarbonsäureester schon früher festgestellt worden sind[3]), wurden sie doch für die vorliegende Untersuchung von neuem bestimmt, da andere

[1]) M. Le Blanc, Diese Zeitschr. **4**, 553 (1889). — M. Le Blanc und P. Rohland, loc. cit. **19**, 261 (1896).

[2]) P. Th. Muller, Bull. soc. chim. (3) **27**, 1011 (1902). — P. Th. Muller und Ed. Bauer, Journ. Chim. Phys. **1**, 190. 203 (1903).

[3]) J. W. Brühl, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3515 (1902). Bei diesen frühern Messungen waren durch eine leider zu spät bemerkte Verschiebung des Nullpunktes des Refraktometers die Brechungsindizes des Methyl- und des Amylesters etwas zu gross angegeben worden, dem entsprechend auch die spezifische und Molrefrak-



Präparate zur Anwendung kamen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1a und 1b zusammengestellt.

Tabelle 1a.

Ester der Kampfocarbonsäure.

Nr.		Temp. t^0	Dichte d_4^t	Brechungsindizes n bei der Temperatur t^0			
				H_α	D	H_β	H_γ
1.	Kampfocarbonsaures Methyl. Sdp. 146·5° bis 147°. B. = 13 mm	14·95	1·0879	1·47922	1·48172	1·48795	1·49312
2.	Kampfocarbonsaures Äthyl. Sdp. 151°. B. = 12·5 mm	14·00	1·0615	1·47497	1·47741	1·48361	1·48870
3.	Kampfocarbonsaures Isoamyl. Sdp. 177° bis 179°. B. = 13 mm	13·15	1·0175	1·47171	1·47427	1·48039	1·48548

Tabelle 1b.

Nr	Formel	Mol-Gew. P	$\frac{n^2-1}{(n^2+2)\,d} = N$			$\frac{(n^2-1).P}{(n^2+2).d} = M$			Molrefraktion berechnet $= M$		
			N_α	N_D	$N_\gamma - N_\alpha$	M_α	M_D	$M_\gamma - M_\alpha$	M_α	M_D	$M_\gamma - M_\alpha$
1.	$C_8H_{14}(CO)CH.CO.OCH_3$	210·18	0·2608	0·2619	0·0064	54·82	55·05	1·34	54·55	55·19	1·30
2.	$C_8H_{14}(CO)CH.CO.OC_2H_5$	224·20	0·2652	0·2664	0·0066	59·46	59·72	1·48	59·12	59·78	1·41
3.	$C_8H_{14}(CO)CH.CO.OC_5H_{11}$	266·26	0·2751	0·2763	0·0068	73·25	73·58	1·81	72·83	73·60	1·74

Wie eine Durchsicht dieser Tabelle 1b zeigt, stimmen bei allen drei Estern die für die verschiedenen Lichtarten beobachteten Molrefraktionen M mit den für die Ketoform berechneten M sehr befriedigend überein. Das gleiche gilt von der beobachteten Moldispersion $M_\gamma - M_\alpha$ und der berechneten $M_\gamma - M_\alpha$, was einen besonders wichtigen Beweis für das Vorhandensein der Ketoform bildet, da gerade die Dispersion, als hervorragend konstitutive Äusserung, die Umwandlung einer Ketoform in eine Enolform durch enormes Anwachsen zu erkennen gibt. Die von dem Molgewicht unabhängige spezifische Dispersion $N_\gamma - N_\alpha$ schwankt bei den drei Estern nur in den engen Grenzen von 0·0064—0·0068 und bezeugt des weitern das Vorliegen ein und derselben Konstitution.

2. Die als Lösungsmittel benutzten Alkohole.

Da die Estersalze, wie vorher gezeigt worden ist, in Gegenwart von Wasser sehr rasch hydrolytisch gespalten und verseift werden, mussten

tion. Auf die Dispersion ist diese Verschiebung ohne Einfluss. Die erwähnten Abweichungen waren übrigens, wie die folgenden neuen Bestimmungen zeigen, von gar keiner wesentlichen Bedeutung.

die als Lösungsmittel dienenden Alkohole absolut wasserfrei sein. Sie wurden durch anhaltendes Kochen mit gebranntem Kalk getrocknet, dann unter Feuchtigkeitsabschluss destilliert und nur die richtig siedende Mittelfraktion benutzt.

In der Tabelle 2 sind die Konstanten dieser Alkohole zusammengestellt, welche in der Folge benutzt wurden. Die Reinheit der Präparate erhellt aus der vorzüglichen Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten Molrefraktionen, resp.- dispersionen.

Tabelle 2a.

Lösungsmittel.

Nr.		Temperatur t^0	Dichte d_4^t	Brechungsindizes n bei der Temperatur t^0			
				H_α	D	H_β	H_γ
1.	Methylalkohol	14·50	0·7980	1·32948	1·33118	1·33490	1·33801
2.	Äthylalkohol	18·35	0·7917	1·36062	1·36242	1·36662	1·37011
3.	Amylalkohol	14·60	0·8142	1·40747	1·40963	1·41452	1·41870

Tabelle 2b.

Nr.	Formel	Mol-Gew. P	$\frac{n^2-1}{(n^2+2)\,d} = N$			$\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\cdot\frac{P}{d} = M$			Molrefraktion berechnet $= M$		
			N_α	N_D	$N_\gamma - N_\alpha$	M_α	M_D	$M_\gamma - M_\alpha$	M_α	M_D	$M_\gamma - M_\alpha$
1.	CH_3OH	32·04	0·2553	0·2565	0·0060	8·180	8·218	0·19	8·283	8·226	0·20
2.	C_2H_5OH	46·06	0·2792	0·2804	0·0066	12·86	12·92	0·30	12·85	12·83	0·31
3.	$C_5H_{11}OH$	88·12	0·3026	0·3042	0·0074	26·67	26·79	0·65	26·57	26·64	0·60

3. Die Natriumalkoholatlösungen.

Unter Petroläther auf einer Handwage roh abgewogene, blank geschnittene Natriumstücke wurden in bestimmte Mengen der betreffenden Alkohole eingetragen und unter Abschluss von Kohlendioxyd und Feuchtigkeit aufgelöst. Wenn hierbei keine absolut klare Lösung erzielt wurde (welche für die optische Untersuchung unerlässlich ist), wurde aus einem mit Natronkalk verschlossenen Scheidetrichter über gereinigte Baumwolle in eine evakuierte Flasche filtriert, wodurch hellklare Filtrate erhalten wurden. Die so vorbereiteten Lösungen titrierte man genau mittels $^1/_5$-norm. Oxalsäure und Phenolphtaleïn. — Jede einzelne Lösung wurde frisch bereitet der optischen Messung unterzogen. Um den Einfluss der Konzentration kennen zu lernen, wurden alle Lösungen der drei Alkoholate in je vier verschiedenen Verdünnungsgraden untersucht.

In den Tabellen 3a und 3b sind die Konstanten der Natriumalkoholatlösungen zusammengestellt.

Tabelle 3a.

Natriumalkoholatlösungen.

Nr.		Gelöste Substanz in %	Dichte d_4^t	Temp. t^0	Brechungsindizes n bei der Temperatur t^0			
					H_α	D	H_β	H_γ
1.	Natrium-methylatlösung	2·900	0·8201	13·75	1·33629	1·33802	1·34195	1·34509
		4·7431	0·8312	15·05	1·33931	1·34110	1·34507	1·34824
		8·5940	0·8561	15·95	1·34641	1·34818	1·35227	1·35562
		13·770	0·8876	16·75	1·35477	1·35661	1·36095	1·36430
2.	Natrium-äthylatlösung	4·0236	0·8138	16·25	1·36767	1·36950	1·37391	1·37748
		4·5660	0·8162	16·20	1·36839	1·37020	1·37490	1·37829
		8·1372	0·8309	18·75	1·37248	1·37436	1·37891	1·38258
		10·805	0·8468	13·75	1·37785	1·37986	1·38440	1·38831
3	Natrium-amylatlösung	3·1394	0·8211	16·00	1·40934	1·41148	1·41650	1·42065
		6·1581	0·8286	16·50	1·41150	1·41363	1·41861	1·42286
		9·2180	0·8356	17·30	1·41327	1·41539	1·42052	1·42480
		12·347	0·8440	16·00	1·41571	1·41786	1·42303	1·42733

Tabelle 3b.

Natriumalkoholatlösungen.

Nr.	Formel	Mol.-Gew. P	Lösung $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d} = N$			Gelöstes Alkoholat $\frac{100N-(100-p)N_1}{p} = N_{,,}$			$N_{,,} \cdot P = M$		
			N_α	N_D	N_γ	$N_{,,\alpha}$	$N_{,,D}$	$N_{,,\gamma} - N_{,,\alpha}$	M_α	M_D	$M_\gamma - M_\alpha$
1.	CH_3ONa	54·08	0·25306	0·25424	0·25904	0·1783	0·1790	0·0058	9·641	9·678	0·317
			0·25171	0·25291	0·25769	0·1798	0·1811	0·0060	9·726	9·794	0·320
			0·24901	0·25016	0·25497	0·1821	0·1829	0·0057	9·848	9·892	0·309
			0·24539	0·24654	0·25130	0·1834	0·1843	0·0054	9·917	9·968	0·294
2.	C_2H_5ONa	68·10	0·27636	0·27760	0·28295	0·2087	0·2097	0·0070	14·22	14·28	0·47
			0·27603	0·27725	0·28266	0·2100	0·2107	0·0076	14·30	14·35	0·52
			0·27385	0·27508	0·28047	0·2136	0·2145	0·0070	14·54	14·60	0·48
			0·27217	0·27346	0·27886	0·2142	0·2159	0·0076	14·59	14·70	0·52
3.	$C_5H_{11}ONa$	110·16	0·30131	0·30269	0·30860	0·2606	0·2609	0·0060	28·70	28·74	0·67
			0·29997	0·30134	0·30722	0·2593	0·2600	0·0062	28·57	28·64	0·68
			0·29858	0·29992	0·30586	0·2587	0·2593	0·0068	28·49	28·55	0·75
			0·29714	0·29849	0·30440	0·2581	0·2590	0·0068	28·43	28·53	0·75

Aus Tabelle 3a ist ersichtlich, dass das in den zugehörigen Alkoholen gelöste Natriummethylat, -äthylat und -amylat in je annähernd gleichen Konzentrationen untersucht wurden, und zwar bei ca. 3 bis ca. 14% Alkoholatgehalt. — Die sämtlichen Brechungsindizes wachsen, wie auch die Dichten, mit zunehmendem Prozentgehalt an gelöster Substanz.

Die Tabelle 3b enthält in der linken Abteilung die direkt beob-

achteten spezifischen Refraktionen N der Lösungen für die Spektrallinien H_α, D und H_γ. Man bemerkt, dass im Gegensatz zu der Dichte und den Brechungsindizes die spezifische Refraktion aller drei Alkoholatlösungen mit wachsender Konzentration abnimmt. In allen Fällen sind diese Werte kleiner als diejenigen der entsprechenden reinen Alkohole. Die Ersetzung des Hydroxylwasserstoffs durch Natrium bewirkt also stets eine Herabminderung der spezifischen Refraktion.

Die rechte Seite der Tabelle 3b enthält die spezifische Refraktion $N_{,,}$ resp. Dispersion $N_{,,\gamma} - N_{,,\alpha}$ und die hieraus und dem Molgewicht P sich ergebende Molrefraktion, resp. -dispersion des gelösten Alkoholats. Berechnet wurden diese Werte $N_{,,}$ aus den beobachteten N der Lösungen, den beobachteten und hier mit $N_{,}$ bezeichneten Refraktionen der betreffenden Alkohole (Tabelle 2b), und den Prozentgehalten p, nach der Formel von Biot und Arago:

$$N_{,,} = \frac{100\ N - (100 - p)\ N_{,}}{p}.$$

Das Refraktionsvermögen $N_{,,}$ nimmt bei den in Methyl-, resp. Äthylalkohol gelösten Alkoholaten mit wachsender Konzentration zu, bei dem in Amylalkohol gelösten Amylat nimmt es dagegen ab. Auch das Dispersionsvermögen $N_\gamma - N_\alpha$ zeigt deutlich eine solche spezifische Einwirkung des Lösungsmittels, obwohl der Einfluss der Konzentration hinsichtlich der Dispersion nur sehr gering ist. Denn auch hier ergibt sich eine besondere Stellung des Amylats, indem die Werte $N_\gamma - N_\alpha$ vom Methylat zum Äthylat wachsen, beim Amylat aber wieder abnehmen. Die Ursachen dieser Verschiedenheiten sind in der spezifischen Natur der einzelnen Alkoholate und Alkohole zu suchen und in der gegenseitigen chemischen und physikalischen Beeinflussung. Wir werden auf diesen Gegenstand in der Folge noch näher eingehen und die besondere Stellung des Amylalkohols und seines Alkoholats untersuchen.

Aus den Molrefraktionen M und den Moldispersionen $M_\gamma - M_\alpha$ ersieht man nun ganz klar, dass die jeweiligen Einflüsse der Lösungsmittel sich doch in allen Fällen in so engen Grenzen halten, dass die Homologiedifferenz für das Inkrement CH_2:

M_α	M_D	$M_\gamma - M_\alpha$
4·57	4·60	0·11

auch bei diesen gelösten Alkoholaten für ähnliche und namentlich die stärkern Konzentrationen recht annähernd zutrifft.



4. Die Salzlösungen (Natriumsalze der Ester).

Die Natriumsalze der Ester wurden hergestellt, indem zu jeder einzelnen, frisch bereiteten und sofort physikalisch untersuchten Natriumalkoholatlösung alsbald die äquivalente Menge des betreffenden Esters hinzugefügt und diese Lösung dann nach geschehenem Temperaturausgleich wieder unmittelbar optisch gemessen wurde[1]. Aus der 2·900 prozentigen Natriummethylatlösung entstand beispielsweise durch Vermischung mit der äquivalenten Menge Methylester eine 11·10 prozentige Lösung des Natriummethylestersalzes in Methylalkohol, aus der 12·347 prozentigen Natriumamylatlösung eine 24·71 prozentige Lösung des Natriumamylestersalzes in Amylalkohol. Die jeweiligen Konzentrationen der Alkoholat- und der daraus hergestellten Salzlösung variieren somit im Prozentgehalt sehr beträchtlich, in der Normalität dagegen nicht erheblich. Obwohl der Einfluss der Konzentration, wie wir schon sahen, nur ein schwacher ist, war bei den im folgenden zu ermittelnden Beziehungen der Salzlösungen zu ihren Komponenten eine jeweils annähernd gleiche Normalität immerhin nicht unerwünscht.

In der Tabelle 4a und 4b sind die an den Salzlösungen gemachten Beobachtungen zusammengestellt.

Tabelle 4a. Natriumsalze der Ester.

Nr.		Gelöste Substanz in Proz.	Dichte d_4^t	Temperatur t^0	Brechungsindizes n bei der Temperatur t^0			
					H_α	D	H_β	H_γ
1.	Natriumsalz des kampfocarbonsauren Methyls, gelöst in Methylalkohol	11·10	0·8355	18·40	1·34679	1·34868	1·35306	1·35696
		17·09	0·8556	18·60	1·35700	1·35900	1·36399	1·36828
		27·46	0·8949	16·75	1·37634	1·37904	1·38502	1·39008
		38·29	0·9353	17·20	1·39813	1·40074	1·40797	1·41437
2.	Natriumsalz des kampfocarbonsauren Äthyls, gelöst in Äthylalkohol	12·74	0·8293	18·40	1·37678	1·37923	1·38445	1·38885
		14·20	0·8349	17·40	1·37960	1·38193	1·38713	1·39167
		23·00	0·8618	17·60	1·39186	1·39422	1·40027	1·40551
		28·71	0·8825	15·25	1·40123	1·40383	1·41036	1·41610
3.	Natriumsalz des kampfocarbonsauren Amyls, gelöst in Amylalkohol	7·57	0·8301	16·80	1·41332	1·41564	1·42109	1·42558
		13·89	0·8447	17·20	1·41888	1·42124	1·42709	1·43204
		19·60	0·8589	17·00	1·42425	1·42673	1·43291	1·43824
		24·71	0·8716	17·45	1·42913	1·43171	1·43821	1·44391

[1] Die Lösungen des Methylesters in Natriummethylatlösungen sind gelb gefärbt und werden mit der Zeit, jedoch erst nach Tagen, sichtbar dunkler, die entsprechenden Lösungen des Äthylesters sind schwächer gelb, die des Amylesters fast farblos, dunkeln aber mit der Zeit ebenfalls etwas nach. Es findet also eine allmähliche, aber sehr langsame Veränderung aller dieser Lösungen (Verharzung?) statt. Der Farbenwechsel bei der Salzbildung ist bekanntlich eine auch bei farblosen, insbesondere tautomerisierbaren Körpern sehr häufige Erscheinung.

Tabelle 4b.

Natriumsalze der Ester.

Nr.	Formel	Mol-Gew.	Lösung			Gelöstes Salz					
			$\frac{n^2-1}{(n^2+2)d} = N$			$\frac{100N-(100-p)N_{,}}{p} = N_{,,}$			$N_{,,}.P = M$		
		P	N_α	N_D	N_γ	$N_{,,\alpha}$	$N_{,,D}$	$N_{,,\gamma}-N_{,,\alpha}$	M_α	M_D	$M_\gamma-M_\alpha$
1.	$C_9H_{14}NaO.CO.$	232·22	0·25540	0·25665	0·26214	0·2563	0·2580	0·0128	59·52	59·92	2·97
	OCH_3 Methyl-		0·25601	0·25730	0·26325	0·2595	0·2613	0·0134	60·27	60·67	3·09
	estersalz in		0·25662	0·25826	0·26494	0·2601	0·2629	0·0145	60·40	61·06	3·37
	Methylalkohol		0·25812	0·25962	0·26738	0·2627	0·2647	0·0145	61·00	61·46	3·37
2.	$C_9H_{14}NaO.CO.$	246·24	0·27720	0·27881	0·28509	0·2635	0·2676	0·0169	64·89	65·90	4·16
	OC_2H_5 Äthyl-		0·27719	0·27870	0·28501	0·2651	0·2681	0·0153	65·27	66·02	3·77
	estersalz in		0·27622	0·27769	0·28470	0·2662	0·2685	0·0148	65·56	66·11	3·65
	Äthylalkohol		0·27545	0·27702	0·28441	0·2661	0·2685	0·0149	65·54	66·12	3·65
3.	$C_9H_{14}NaO.CO.$	288·30	0·30059	0·30207	0·30839	0·2756	0·2779	0·0137	79·44	80·13	3·96
	OC_5H_{11} Amyl-		0·29887	0·30036	0·30708	0·2755	0·2775	0·0137	79·42	80·00	3·96
	estersalz in		0·29724	0·29875	0·30578	0·2751	0·2770	0 0135	79·32	79·86	3·89
	Amylalkohol		0·29584	0·29739	0·30471	0·2751	0·2771	0·0136	79·31	79·88	3·92

Aus Tabelle 4a ist ersichtlich, dass die Dichte und die sämtlichen Brechungsindizes der Salzlösungen mit wachsender Konzentration zunehmen.

Die linke Seite der Tabelle 4b enthält die spezifische Refraktion N der Lösung, die rechte Seite die entsprechenden Werte $N_{,,}$ des gelösten Salzes, zu deren Ableitung die hier mit $N_{,}$ bezeichneten Refraktionskonstanten der Natriumalkoholatlösungen (Tabelle 3b, links) dienten. In der rechtsseitigen Abteilung von Tabelle 4b findet man noch die Molwerte M des gelösten Salzes.

Überblickt man die Zahlenwerte der Tabelle 4b, so zeigt sich wieder überall der spezifische Einfluss der Lösungsmittel, welcher hier bei den Salzlösungen, resp. bei den gelösten Salzen noch stärker hervortritt als bei den Alkoholaten.

Die Einflüsse der lösenden Medien können gleichzeitig sowohl physikalischer, als auch chemischer Art sein und, indem sie sich superponieren, komplizierte Wirkungen zur Folge haben[1]).

[1]) Einer dieser physikalischen Einflüsse lässt sich ganz deutlich nachweisen. Wir finden nämlich, dass die spezifische Refraktion N der Salzlösungen (Tabelle 4b, links) in der Äthyl- und Amylreihe mit wachsender Konzentration ausnahmslos abnimmt, im Gegensatz zu der Methylreihe, wo ebenso ausnahmslos eine Zunahme erfolgt. Es hängt dies nun offenbar damit zusammen, dass die spezifische Refraktion des Äthyl- und Amylalkohols, resp. der entsprechenden Natriumalkoholatlösungen grösser ist als die Refraktion des homogenen kampfocarbonsauren Äthyl-, resp.



Solche Komplikationen machen sich besonders in den Konstanten der gelösten Salze, welche auf der rechten Seite der Tabelle 4b zusammengestellt sind, bemerkbar. Die aus den Lösungen abgeleiteten Refraktionswerte $N_{,,}$ nehmen bei dem Methyl- und Äthylestersalz mit wachsender Konzentration zu, beim Amylestersalz sind sie aber fast konstant (sehr schwach abnehmend). Die Dispersionswerte $N_{,,\gamma} - N_{,,\alpha}$ nehmen dagegen mit wachsender Konzentration nur beim Methylestersalz zu, beim Äthylestersalz nehmen sie ab, und beim Amylestersalz werden sie wieder konstant.

Die Gesamtwirkung der verschiedenartigen Einflüsse des Mediums, welche hier alle auf das gelöste Salz übertragen sind, ist um so stärker, je grösser die Menge des Lösungsmittels, also je geringer der Gehalt an gelöstem Salz in der Lösung, aus der die Salzkonstanten abgeleitet wurden, ist.

Dies zeigt sich am klarsten bei Durchsicht der molaren Werte, der Molrefraktion M und der Moldispersion $M_\gamma - M_\alpha$, deren Abhängigkeit von der Natur und Konzentration des Mediums natürlich die nämliche ist, wie die der spezifischen, d. h. durch das Molgewicht dividierten Werte $N_{,,}$ resp. $N_{,,\gamma} - N_{,,\alpha}$. Zieht man nämlich die Homologiedifferenzen der Molkonstanten für CH_2 zwischen Äthyl- und Methylestersalz, und für $3\,CH_2$ zwischen Amyl- und Äthylestersalz, so ergeben sich bei den verdünnten Lösungen ganz erhebliche Abweichungen von den Standartwerten.

	M_α	M_D	$M_\gamma - M_\alpha$
CH_2	4·57	4·60	0·11
$3\,CH_2$	13·71	13·81	0·33

Bei den verdünntesten Lösungen findet sogar keine Zunahme, sondern eine durchaus abnorme Abnahme der Moldispersion $M_\gamma - M_\alpha$ beim Übergang vom Äthyl- zum Amylestersalz statt.

Diese höchst merkwürdigen Abweichungen von der Homologieregel, welche in allen Fällen bei der Dispersion, als der empfindlichsten und konstitutivsten Eigenschaftsäusserung, am auffallendsten hervortreten, verschwinden nun, wenn anstatt der aus den verdünntesten,

Amylesters. Setzt man nun zu dem stärker brechenden Mittel (Äthyl- oder Amylalkoholat) das schwächer brechende (Äthyl- oder Amylester) in immer steigenden Mengen hinzu, so muss die spezifische Refraktion der entstehenden Salzlösungen stetig abnehmen. In der Methylreihe ist dies optische Verhältnis zwischen Ester und Alkohol, resp. Alkoholatlösung umgekehrt, daher zeigt sich hier die Erscheinung, dass mit zunehmender Konzentration das spezifische Brechungsvermögen der Salzlösung steigt.

die aus den konzentriertesten Lösungen abgeleiteten Molwerte der gelösten Salze miteinander verglichen werden. Die Salze erweisen sich dann als optisch homolog, und insbesondere verschwindet auch jede Abnormität hinsichtlich der Dispersion, wenn man die Kleinheit dieser Konstanten und die möglichen Versuchsfehler berücksichtigt.

Die vorstehenden Tatsachen und namentlich auch das in jeder Beziehung eigenartige Verhalten der Estersalze in amylalkoholischer Lösung weisen deutlich darauf hin, dass ganz intensive, also chemische Wechselwirkungen zwischen gelöstem Salz und Medium vorliegen, und dass der Amylalkohol als Lösungsmittel eine chemisch wesentlich andere Rolle spielt wie der Methyl- und Äthylalkohol. Die Tatsachen drängen zu dem Schluss, dass die Estersalze in verdünnten methyl- und äthylalkoholischen Lösungen sich in irgend einem Zustande befinden, der grundverschieden von dem Zustande dieser Estersalze in konzentrierten und in allen amylalkoholischen Lösungen ist. Wir werden im weitern Verlaufe der Untersuchung die obigen Erscheinungen sich völlig aufklären sehen.

III. Bestimmung der Konstitution der Estersalze durch Ermittlung der spektrochemischen Funktionen des Salzradikals.

(Erste Methode.)

Wir betrachten, wie in der Einleitung erörtert wurde, die durch Eintragen der äquivalenten Menge von reinem Ester in die betreffende Natriumalkoholatlösung erhaltene (Salz-)Lösung als eine Mischung der Komponenten: des Esters und der Alkoholatlösung. Wir kennen die spezifischen Refraktionen der Salzlösung (Tabelle 4b, linke Abteilung, S. 14) und bezeichnen sie hier mit N, wir kennen ferner die spezifischen Refraktionen der Natriumalkoholatlösungen (Tabelle 3b, links, S. 11), die wir hier mit $N_,$ bezeichnen, und wir kennen ferner alle in Betracht kommenden Konzentrationen p. Aus diesen Daten berechnen wir die spezifische Refraktion $N_{,,}$ des zweiten Komponenten, nämlich des **gelösten** Esters, nach der Mischungsregel von Biot und Arago.

In der folgenden Tabelle 5 sind die in der oben erwähnten Weise berechneten spezifischen Refraktionen $N_{,,}$ und die Molrefraktionen M, sowie die spezifischen und molaren Dispersionen $N_{,,\gamma} - N_{,,\alpha}$, resp. $M_\gamma - M_\alpha$ aller in den Alkoholaten gelösten Ester vereinigt.

Eine vorher bei den gelösten Salzen festgestellte Erscheinung, nämlich das singuläre Verhalten in amylalkoholischer Lösung, ist hier auch für die gelösten Ester zu konstatieren. Wir finden nämlich,



Tabelle 5.

Spezifische und Molrefraktion der Ester, berechnet aus den Lösungen ihrer Natriumsalze.

Nr.		Mol-Gew. P	$\frac{100 N - (100 - p) N_,}{p} = N_{,,}$				$N_{,,} . P = M$			
			$N_{,,\alpha}$	$N_{,,D}$	$N_{,,\gamma}$	$N_{,,\gamma}$-$N_{,,\alpha}$	M_α	M_D	M_γ	M_γ-M_α
1.	Kampfocarbonsaures	210·18	0·2763	0·2783	0·2899	0·0136	58·07	58·49	60·93	2·86
	Methyl, gelöst in		0·2795	0·2813	0·2937	0·0142	58·75	59·13	61·72	2·97
	methylalkoholischem		0·2795	0·2827	0·2950	0·0155	58·75	59·41	62·01	3·26
	Na-Methylat		0·2822	0·2843	0·2977	0·0155	59·31	59·76	62·57	3·36
2.	Kampfocarbonsaures	224·20	0·2836	0·2881	0·3014	0·0178	63·58	64·58	67·58	4·00
	Äthyl, gelöst in		0·2850	0·2884	0·3007	0·0157	63·89	64·67	67·43	3·54
	äthylalkoholischem		0·2852	0·2875	0·3007	0·0155	63·94	64·47	67·41	3·47
	Na-Äthylat		0·2847	0·2871	0·3002	0·0155	63·83	64·36	67·28	3·45
3.	Kampfocarbonsaures	266·26	0·2911	0·2938	0·3055	0·0144	77·50	78·22	81·35	3·85
	Amyl, gelöst in		0·2913	0·2938	0·3062	0·0149	77·58	78·22	81·52	3·94
	amylalkoholischem		0·2912	0·2935	0·3055	0·0143	77·54	78·14	81·33	3·79
	Na-Amylat		0·2914	0·2937	0·3058	0·0144	77·60	78·19	81·41	3·81

dass die aus den methyl- und äthylalkoholischen Lösungen abgeleiteten Molrefraktionen M und -dispersionen $M_\gamma - M_\alpha$ mit der Konzentration bedeutend variieren, insbesondere ist dies bei den methylalkoholischen Lösungen sehr auffallend, aber auch bei den äthylalkoholischen ganz unverkennbar. Bei den amylalkoholischen Lösungen sind dagegen alle diese spektrochemischen Funktionen innerhalb der Fehlergrenzen konstant, also von der Konzentration unabhängig. Auch hier gibt die Moldispersion als sensitivste Äusserung das klarste Bild von der prinzipiellen Verschiedenheit des Zustandes des gelösten Esters — einerseits in methyl- und äthylalkoholischer, anderseits in amylalkoholischer Lösung.

Wir haben nun diese Konstanten der gelösten Ester mit denjenigen zu vergleichen, welche die Ester im homogenen, also im ungelösten Zustande besitzen, und wir werden dadurch feststellen, ob und welche Art von physikalischen und chemischen Veränderungen der reinen Ester durch den Lösungsvorgang (Salzbildung) bewirkt werden.

Zu diesen Vergleichungen eignen sich am besten die molaren Konstanten M, resp. $M_\gamma - M_\alpha$. Eine Gegenüberstellung dieser Funktionen der gelösten Ester (Tabelle 5) und der ungelösten (Tabelle 1b, rechts, S. 9) lehrt nun auf den ersten Blick, dass die gelösten Ester ausnahmslos sehr viel grössere Konstanten aufweisen als die ungelösten Ester.

In der Tabelle 6 (Seite 18) sind die Differenzen zwischen den

spektrochemischen Funktionen (Molrefraktion M, resp. Moldispersion $M_\gamma - M_\alpha$) der gelösten und der ungelösten Ester zusammengestellt.

Tabelle 6.

Differenzen zwischen der Molrefraktion, resp. Moldispersion der gelösten und der ungelösten Ester.

Nr.	M_{Ester} (berechnet aus der Lösung) — M_{Ester} (homogen)				
		H_α	D	H_γ	$H_\gamma - H_\alpha$
1.	Mittels der Methylester	3·25	3·44	4·77	1·52
	gelöst in	3·93	4·08	5·56	1·63
	methylalkoholischem	3·93	4·36	5·85	1·92
	Na-Methylat	4·49	4·71	6·41	1·92
	Mittel:	**3·90**	**4·15**	**5·65**	**1·75**
2.	Mittels der Äthylester	4·12	4·86	6·64	2·52
	gelöst in	4·43	4·95	6·49	2·06
	äthylalkoholischem	4·48	4·75	6·47	1·99
	Na-Äthylat	4·37	4·64	6·34	1·97
	Mittel:	**4·35**	**4·80**	**6·48**	**2·13**
3.	Mittels der Amylester	4·25	4·64	6·29	2·04
	gelöst in	4·33	4·64	6·46	2·13
	amylalkoholischem	4·29	4·56	6·27	1·98
	Na-Amylat	4·35	4·61	6·35	2·00
	Mittel:	**4·30**	**4·61**	**6·34**	**2·04**

Die Anordnung des Beobachtungsmaterials in dieser Tabelle ist die nämliche wie bisher; d. h. alle Konstanten sind für wachsende Konzentration an dem gelösten Körper (hier also an gelöstem Ester) angeordnet. Für jeden derselben ergibt die oberste Horizontalreihe die Differenz zwischen den optischen Funktionen des in schwächster Konzentration (grösster Verdünnung) gelösten und den Funktionen des reinen, ungelösten Esters; die unterste Horizontalreihe zeigt jedesmal die Differenz zwischen dem in stärkster Konzentration (kleinster Verdünnung) gelösten und dem ungelösten Ester.

Bei allen drei Estern sind die Differenzen sehr verschieden gross und die Mittelwerte der entsprechenden Konstanten (in erster Annäherung) ungefähr gleich. Geradezu enorm müssen diese Differenzen hinsichtlich der Dispersion genannt werden. Denn sie sind sogar grösser als selbst die ganze Dispersion der ungelösten Ester:

	$M_\gamma - M_\alpha$ ungelöster Ester	$(M'_\gamma - M'_\alpha) - (M_\gamma - M_\alpha)$ gelöster — ungelöster Ester (Mittelwerte)
Kampfocarbonsaures Methyl	1·30	1·75
„ Äthyl	1·41	2·13
„ Amyl	1·74	2·04

Alle diese Erscheinungen, insbesondere die kolossale Änderung der Dispersion, hat nun der eine von uns schon früher bei den tautomeren Umwandlungen in Lösungen nachgewiesen[1]). Wir dürfen es daher als sicher hinstellen, dass alle drei Kampfocarbonsäureester bei der Salzbildung eine Umlagerung erfahren. — Da die sämtlichen Funktionen des umgewandelten (gelösten) Esters grösser sind als die des homogenen, so ergibt sich mit gleicher Bestimmtheit, dass der Bindungswechsel in einer Enolisation besteht, dass also die Estersalze Sauerstoffsalze sind:

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} CH.C=O(OR) \\ | \\ C=O \end{array}\right. \xrightarrow{NaOC_nH_{2n+1}} C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} C.C=O(OR) \\ \| \\ C.ONa \end{array}\right. + HOC_nH_{2n+1}.$$

Die enorme Grösse der obigen Inkremente, besonders hinsichtlich der Dispersion, entspricht auch insofern allen bisherigen Erfahrungen, als, wie die obigen Formeln zeigen, die nicht konjugierten Doppelbindungen:

$O=C-C-C=O$ in die konjugierten $O=C-C=C-O-$

umgewandelt wurden. Hierdurch wird aber bekanntlich immer eine exzessive Erhöhung des optischen Effekts und namentlich der Dispersion hervorgerufen. Gerade in Lösungen kommt infolge des Einflusses der Medien die Wirkung der obigen Konjugation zu ganz besonders auffallender Geltung, wie auch schon die oben zitierten Untersuchungen des einen von uns ergeben haben.

Wir wiesen im vorstehenden darauf hin, dass die Mittelwerte der Differenzen bei den drei Estern in erster Annäherung ungefähr gleich seien. Betrachten wir aber anstatt dieser Mittelwerte, welche alle speziellen Einflüsse von Natur und Konzentration des Mediums verwischen, den Gang der Differenzen im einzelnen, so bemerken wir wieder das eigenartige Verhalten der amylalkoholischen Lösungen. Nur bei diesen sind die Werte praktisch konstant, während sie namentlich bei den methylalkoholischen, aber auch bei den äthylalkoholischen Lösungen von jenen Einflüssen der Natur und Konzentration der Medien deutlich abhängig sind.

Wir gelangen damit zur Untersuchung der Frage: Was ist die Ursache dieses überall beobachteten verschiedenartigen Verhaltens der methyl- und äthylalkoholischen Lösungen einerseits und des der amylalkoholischen anderseits?

---

[1]) J. W. Brühl, Die Rolle der Medien im Lösungsvorgange: Diese Zeitschr. **30,** 1 (1899). — Über tautomere Umwandlungen in Lösungen: loc. cit. **34,** 1 (1900).

In einer neulichen Vorarbeit[1]), deren Zahlenresultate wir hier im Auszuge im Kapitel VI mitteilen, haben wir sowohl durch die ebullioskopische Methode, als auch durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit sicher nachgewiesen, dass das Natriumsalz des kampfocarbonsauren Methyls, gelöst in Methylalkohol, ionisiert ist. Bekanntlich ist nun auch der Äthylalkohol noch ein recht gutes Ionisationsmittel, während bei den Homologen die ionisierende Kraft mit wachsendem Molgewicht rasch abnimmt. Der Amylalkohol ist ein sehr schlechtes Ionisationsmittel. — Diese Tatsachen erklären den fraglichen Sachverhalt vollständig.

Das Salz des Methylesters wird durch Methylalkohol ionisiert und so auch das Salz des Äthylesters durch Äthylalkohol; nicht oder kaum ionisiert wird dagegen das Salz des Amylesters durch Amylalkohol. Da nun die Ionenbildung nicht nur von der Natur des Mediums, sondern auch von der Verdünnung bedingt wird, so sehen wir die Differenz zwischen den optischen Funktionen des gelösten (und eventuell auch ionisierten) Esters $R'H$ und denen des homogenen und immer nicht ionisierten Esters RH:

$$D = (M)R'H - (M)RH \tag{1}$$

bei den ionisierenden methyl- und äthylalkoholischen Lösungen mit der Verdünnung sich ändern, bei den nichtionisierenden amylalkoholischen aber konstant bleiben. Es ist auch klar, weshalb die Änderungen in den beiden erstgenannten Lösungen nicht identisch sind: Denn nicht nur sind die beiden Medien verschieden, sondern auch die beiden Anionen. In methylalkoholischer Lösung befindet sich das Anion des Methylesters, in äthylalkoholischer aber das Anion des Äthylesters.

Das spektrochemische Verhalten liefert also ein ausgezeichnetes Kriterium des Ionisationsvermögens der Medien[2]), was wir weiter unten noch in anderer Weise werden bestätigen können.

Aus der obigen Gleichung (1) lassen sich die optischen Funktionen des salzbildenden Radikals R' ableiten:

$$(M)R' = D + (M)R, \tag{2}$$

und wir könnten demgemäss auch die numerischen Werte sowohl der ionisierten, als auch die der nichtionisierten Salzradikale R' für jedes Medium ermitteln. Doch verzichten wir hier auf diese kein spezielles Interesse bietende Ausrechnung.

---

[1]) J. W. Brühl und H. Schröder, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2515. 2519 (1904).

[2]) Hierauf ist bereits früher von dem einen von uns in seiner Untersuchung über: „Die Rolle der Medien im Lösungsvorgange“, (loc. cit.) hingewiesen worden.



IV. Bestimmung der Konstitution der Estersalze durch Ermittlung der optischen Funktionen des Salzmetalls.

(Zweite Methode.)

Wir ermitteln die Atomrefraktion des Natriums, $(r)Na$, in den Salzen der Kampfocarbonsäureester, NaR', wenn wir von den Molwerten (M) die optischen Äquivalente des Salzradikals R' abziehen:

$$(M)NaR' - (M)R' = (r)Na, \qquad (3)$$

oder, was auf dasselbe herauskommt, indem wir von $(M)NaR'$ die Molwerte der gelösten (salzbildenden) Ester HR', vermindert um die Atomrefraktion $(r)H$ des Wasserstoffs, subtrahieren:

$$(M)NaR' - [(M)HR' - (r)H] = (r)Na. \qquad (4)$$

In gleicher Weise ergeben sich die Atomrefraktionen des Natriums in den Alkoholaten, indem man die Differenz:

$$(M)NaOC_nH_{2n+1} - [(M)HOC_nH_{2n+1} - (r)H] = (r)Na \qquad (5)$$

bildet.

In der Tabelle 7 sind für beide Arten von Verbindungen diese Natriumfunktionen zusammengestellt, rechts für die Salze, links für die Alkoholate.

Tabelle 7.

Werte für die Atomrefraktion *rNa* des Natriums berechnet aus:

Nr.	$M_{Na\text{-Alkoholat}} - (M_{\text{Alkohol}} - rH)$					Nr.	$M_{Na\text{-Ester}} - (M_{\text{Ester (aus Lösung)}} - rH)$				
		H_α	D	H_γ	$H_\gamma - H_\alpha$			H_α	D	H_γ	$H_\gamma - H_\alpha$
1.	aus Natrium-	2·57	2·51	2·73	0·16	1.	aus Natriumsalz	2·54	2·48	2·70	0·16
	methylat	2·65	2·63	2·81	0·16		des kampfocar-	2·62	2·59	2·78	0·16
	gelöst in	2·77	2·73	2·92	0·15		bonsauren Me-	2·75	2·70	2·90	0·15
	Methylalkohol	2·84	2·80	2·98	0·14		thyls gelöst in	2·79	2·75	2·94	0.15
							Methylalkohol				
	Mittel:	**2·71**	**2·67**	**2·86**	**0 15**		Mittel:	**2·68**	**2·63**	**2·83**	**0·15**
2.	aus Natrium-	2·46	2·41	2·67	0·21	2.	aus Natriumsalz	2·41	2·37	2·61	0·20
	äthylat	2·54	2·48	2·80	0·26		des kampfocar-	2·48	2·40	2·75	0·27
	gelöst in	2·78	2·73	3·00	0·22		bonsauren	2·72	2·69	2·94	0·22
	Äthylalkohol	2·83	2·83	3·07	0·25		Äthyls gelöst in	2·81	2·81	3·05	0·24
							Äthylalkohol				
	Mittel:	**2·66**	**2·62**	**2·91**	**0·23**		Mittel:	**2·61**	**2·58**	**2·88**	**0·23**
3.	aus Natrium-	3·14	3·00	3·20	0·06	3.	aus Natriumsalz	3·04	2·96	3·19	0·15
	amylat	3·01	2·90	3·08	0·07		des kampfocar-	2·94	2·83	3·00	0·06
	gelöst in	2·93	2·81	3·07	0·14		bonsauren	2·88	2·77	3·02	0·14
	Amylalkohol	2·87	2·79	3·01	0·14		Amyls gelöst in	2·81	2·74	2·96	0·15
							Amylalkohol				
	Mittel:	**2·98**	**2·87**	**3·09**	**0·11**		Mittel:	**2·92**	**2·83**	**3·04**	**0·12**

Schon auf den ersten Blick ergibt sich eine geradezu glänzende Übereinstimmung der sämtlichen optischen Funktionen (Refraktion und Dispersion) des Natriums in den Salzen und in den Alkoholaten.



Bis ins einzelne und für jede entsprechende Konzentration (annähernd gleiche Normalität von *Na*-Alkoholat, resp. *Na*-Salz) ist die Übereinstimmung der Zahlen eine äusserst genaue. Die Mittelwerte für jedes Lösungsmittel und für jede Art von Alkoholat und zugehörigem Salz sind fast absolut gleich.

Da nun in den Alkoholaten das Natrium an Sauerstoff gebunden ist, so folgt aus dem Gesamtergebnis der Tabelle 7, dass auch in allen Salzen der Kampfocarbonsäureester das Metall mit dem Sauerstoff vereinigt ist.

Diese zweite Methode der Konstitutionsbestimmung führt also zu dem gleichen Resultate wie die erste: dass diese Estersalze Enolverbindungen sind.

Aber die Tabelle 7 ergibt noch andere, ganz aussergewöhnlich interessante Tatsachen und Beziehungen.

Wir finden zunächst die typische Erscheinung wieder, dass die Zahlenwerte bei den methyl- und den äthylalkoholischen Lösungen übereinstimmen, dagegen von denen der amylalkoholischen Lösungen stark abweichen. Dies zeigt sich sowohl bei der Vergleichung der Mittelwerte, als auch, und dies ist besonders wichtig, bei den grössten Verdünnungen (oberste Horizontalreihe für jedes Lösungsmittel), und zwar mit erstaunlicher Schärfe, und sowohl bei den Alkoholaten, wie auch bei den Salzen. Auch hinsichtlich der Abhängigkeit vom Verdünnungsgrade nehmen die amylalkoholischen Lösungen eine Separatstellung ein. Bei denselben fallen die Atomrefraktionen mit zunehmender Konzentration, bei den methyl- und äthylalkoholischen Lösungen wachsen sie.

Vergleichen wir nun anstatt der Mittelwerte der Atomrefraktionen, oder derjenigen für die grössten Verdünnungen, die Werte für die kleinsten Verdünnungen, so ergibt sich ein Resultat von fundamentaler Bedeutung: **alle Lösungsmittel werden gleichwertig.**

Bei grösster Konzentration an Alkoholat oder an Salz sind die Atomrefraktionen des Natriums in allen drei Medien und in allen sechs Natriumverbindungen fast absolut gleich. — In verdünnten Lösungen sind dagegen die Atomrefraktionen des Natriums verschieden insofern, als sie bei den amylalkoholischen Lösungen um mindestens 20% grösser sind, als bei den untereinander sehr annähernd gleichartigen methyl- und äthylalkoholischen Lösungen.

Alle diese merkwürdigen Beziehungen sind auch mehr minder deutlich bei der Atomdispersion für $H_\gamma - H_\alpha$ zu erkennen, jedoch eignen

sich diese hier äusserst kleinen und daher den Versuchsfehlern am meisten exponierten Konstanten weniger für diese Vergleichungen als die Atomrefraktionen.

Was bedeuten nun die hier nachgewiesenen spektrochemischen Beziehungen?

1. führen sie zu dem Schlusse, dass die Natriumsalze der Kampfocarbonsäureester (dem Natracetessigester entsprechende Estersalze) in verdünnten methyl- und äthylalkoholischen Lösungen weitgehend ionisiert sind, und dass die Ionisation mit wachsendem Salzgehalt stark herabgedrückt wird. Diese auf optischem Wege gefundenen Resultate haben wir aber, wie schon vorher erwähnt, für das Salz des Methylesters, gelöst in Methylalkohol, auch durch ebullioskopische Bestimmung des Molgewichts und durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit direkt festgestellt.

2. ergeben die optischen Befunde, dass in amylalkoholischen Lösungen, auch in den verdünntesten, diese Estersalze sehr schlechte Leiter der Elektrizität sein müssen.

3. zeigt sich, dass das Natriumion von dem nichtionisierten Natrium spektrochemisch durchaus verschieden ist, und seine Zahlenwerte in allen dissociierten Verbindungen und für jede Lichtart konstant und stets kleiner sind als die Werte des nichtionisierten Metalls, welche ebenfalls unveränderlich sind. Diese sämtlichen hier untersuchten Verbindungen scheinen danach auch durch Methyl- und durch Äthylalkohol annähernd gleich stark dissociiert zu werden.

4. Das überraschendste Resultat ist aber wohl, dass die Natriumfunktionen in den Alkoholaten und in den entsprechenden Salzen immer fast absolut gleich sind. Denn hieraus ergibt sich, dass auch die Alkoholate in verdünnten methyl- und äthylalkoholischen Lösungen ionisiert sind, und zwar gleich stark wie die Salze, und dass sie in amylalkoholischen Lösungen Nichtleiter sind, wie die Salze.

Nachdem wir zu diesen aus unsern spektrochemischen Befunden gezogenen elektrochemischen Schlüssen gelangt waren, erfuhren wir zufällig, dass das Leitvermögen der Natriumalkoholate im Amsterdamer Universitätslaboratorium untersucht werde. Wir erhielten dann durch die Gefälligkeit des inzwischen leider verstorbenen Herrn Prof. Lobry de Bruyn die unter seiner Leitung entstandene Dissertation des Herrn Sijbe Tijmstra[1]), in welcher wir die schönste Bestätigung unserer Resultate fanden.

[1]) Geleidbaarheidsbepalingen van oplossingen van Natrium in absolute en verdunde Alkoholen en in mengsels van twee Alkoholen. Amsterdam 1903.



Herr Tijmstra hat nämlich in der Tat festgestellt, dass Natrium, gelöst in Methylalkohol, ein starkes Leitvermögen zeigt, ein schwächeres Natrium in Äthylalkohol und ein schon sehr geringes Natrium in Propylalkohol. Die folgende Zusammenstellung der den Tabellen[1]) entnommenen äussersten Grenzwerte gibt hierüber ein genügendes Bild:

	Methylat	Äthylat	Propylat
$\mu_v = 2$	31·18	7·60	2·14
$\mu_v = 512$	77·92	31·30	12·44

Danach ist es so gut wie sicher, dass Natriumamylat in Amylalkohol nur ein äusserst geringes oder kein Leitvermögen besitzen kann, wie wir dies aus unsern optischen Befunden gefolgert haben.

Es war interessant, die aus den alkoholischen Lösungen der Alkoholate und der Estersalze abgeleiteten numerischen Werte der optischen Natriumfunktionen mit denjenigen zu vergleichen, welche sich aus wässerigen Lösungen von Natriumhydroxyd ergeben, die ja normal dissociiert sind. Leider liegen genügend vollständige und zuverlässige Messungen nur für hohe Konzentrationen vor, und zwar von v. d. Willigen. Aus dessen Bestimmungen[2]) ergeben sich die Molrefraktionen M:

	%-Gehalt an $NaOH$	M für $NaOH$			
		H_α	D	H_γ	$H_{\gamma-\alpha}$
Wässerige Natronlauge	18·50	5·30	5·33	5·53	0·23
„ „	34·74	5·36	5·39	5·57	0·21

und hieraus die Atomrefraktionen r für das Natrium, wenn die Werte von OH im Wasser abgezogen werden:

	% Gehalt an $NaOH$	r für Na			
		H_α	D	H_γ	$H_\gamma - H_\alpha$
Wässerige Natronlauge	18·50	2·71	2·73[3])	2·89	0·18
„ „	34·74	2·77	2·79	2·93	0·16

[1]) Seite 38, 39, 50.

[2]) Landolt-Börnstein, Tabellen (2. Aufl.) S. 440. — Die Konstanten für H_γ haben wir aus den Beobachtungen für die Fraunhoferschen Linien F und G mittels Cauchys Interpolationsformel berechnet.

[3]) Bei der Berechnung der Werte für die D-Linie haben wir als Atomrefraktion für den Wasserstoff im Wasser nicht den Wert von Conrady, $r_D = 1·05$ benutzt (welcher mit der Methode der kleinsten Quadrate und der grössten Willkürlichkeiten in der Materialauswahl rechnete), sondern den Wert $r_D = 1·11$. Dieser kommt dem von Brühl gefundenen Werte für die H_α-Linie, $rH_\alpha = 1·10$, möglichst nahe. Benutzt man nämlich Conradys Wert beim Wasser, so kommt man zu dem unsinnigen Resultate, dass die Natronlauge anomale Dispersion besitzt, was den obigen Beobachtungen direkt widerspricht.



Diese Natriumwerte liegen, wie man sieht, den bei den Natriumalkoholaten und *Na*-Estersalzen bei höhern Konzentrationen gefundenen Zahlen sehr nahe. Man bemerkt ferner, dass die optischen Funktionen mit wachsender Verdünnung sich regelmässig ändern, und zwar abnehmen, was mit unsern eigenen Beobachtungen und den Forderungen der Theorie der Lösungen übereinstimmt.

Für verdünnte Lösungen von Natriumhydroxyd liegen nur einige unvollständige und zum Teil auch sicher ungenaue Beobachtungen vor, nämlich von Le Blanc und Rohland[1]) und von Muller[2]) für die *D*-Linie. Wir stellen dieselben mit Fortlassung der ganz ungenügenden hier zusammen, zugleich mit den aus v. d. Willigens Messungen erhaltenen Zahlenwerten:

		%-Gehalt an $NaOH$	M_D für $NaOH$	r_D Na	
Wässerige	Natronlauge	2·00	5·21	2·61	Muller
"	"	3·67	5·22	2·62	Le Blanc und Rohland
"	"	8·73	5·31	2·71	
"	"	18·50	5·33	2·73	van der Willigen
"	"	34·74	5·39	2·79	

Auch hier ergibt sich wieder eine regelmässige Abnahme der Werte für wachsende Verdünnung. Der kleinste Wert für die Atomrefraktion des Natriums, in 2 %iger (halbnormaler) wässeriger Lösung kommt dem von uns für die verdünntesten alkoholischen Lösungen der Natriumalkoholate und Estersalze gefundenen, $r_D =$ ca. 2·5, recht nahe. — Aus den Natriumsalzen der Fettsäuren in wässerigen Lösungen haben Le Blanc und Rohland[3]), als Mittelwert aus verschiedenen Konzentrationen, die Refraktion des Natriumions $r_D = 2·69$ erhalten. Für verdünnte Lösungen würde sich dieser Wert unzweifelhaft noch merklich ermässigen und so dem von uns gefundenen 2·5 noch mehr nähern. — Man sieht also, dass die verschiedenartigsten Bestimmungen: aus Natronlauge und aus Alkoholaten, Estersalzen, Fettsäuresalzen, aus wässerigen und aus alkoholischen Lösungen zu ziemlich befriedigend übereinstimmenden Werten für die spektrochemischen Funktionen des Natriumions führen. Wir dürfen für die spektrochemischen Funktionen des Natriumions als Maximalwerte diejenigen Konstanten setzen, welche sich aus unsern Untersuchungen der verdünntesten Lösungen ergaben, also für die *D*-Linie $r_D =$ ca. 2·5.

---

[1]) M. Le Blanc und P. Rohland, Diese Zeitschr. **19,** 272 (1896).
[2]) P. Th. Muller, Bull. soc. chim. (3) **27,** 1020 (1902).
[3]) M. Le Blanc und P. Rohland, Diese Zeitschr. **19,** 273 (1896).

Als spektrochemische Funktionen des nicht ionisierten Natriums haben aber, und zwar als Minimalwerte, diejenigen zu gelten, welche sich aus den konzentriertesten Lösungen ergeben. Wie wir sahen, sind diese Werte in allen alkoholischen Medien gleich, und zwar im Mittel $r_D = 2{\cdot}8$. Aus v. d. Willigens Messungen an wässeriger konzentriertester Natronlauge (34·74 %) folgt aber (siehe oben) die Atomrefraktion des Natriums $r_D = 2{\cdot}79$. Diese schon fast ans Wunderbare grenzende Übereinstimmung zwischen unsern Beobachtungen an methyl-, äthyl- und amylalkoholischen Lösungen von Natriumalkoholaten und Natriumestersalzen einerseits und v. d. Willigens Versuchen an wässerigem Natriumhydroxyd anderseits beschränkt sich aber keineswegs auf die D-Linie. Für diese stärksten Konzentrationen können wir dank den vor 35 Jahren ausgeführten umfassenden und ausgezeichnet genauen Messungen des holländischen Forschers die Atomrefraktionen des nicht ionisierten Natriums für alle Lichtarten auch in wässerigen Lösungen mit den entsprechenden Werten in alkoholischen Lösungen vergleichen. Diese Werte r für jeden einzelnen Körper und für jedes einzelne Lösungsmittel enthält die folgende Zusammenstellung:

Lösungsmittel	H_α	D	H_γ	$H_\gamma - H_\alpha$	Gelöster Körper:
Methylalkohol	2·84	2·80	2·98	0·14	*Na*-Methylat
	2·79	2·75	2·94	0·15	*Na*-Methylestersalz
Äthylalkohol	2·83	2·83	3·07	0·25	*Na*-Äthylat
	2·81	2·81	3·05	0·24	*Na*-Äthylestersalz
Amylalkohol	2·87	2·79	3·01	0·14	*Na*-Amylat
	2·81	2·74	2·96	0·15	*Na*-Amylestersalz
Wasser	2·77	2·79	2·93	0·16	*Na*-Hydroxyd
Mittel	**2·82**	**2·79**	**2·99**	**0·18**	

Die Übereinstimmung bezeugt die grosse Genauigkeit aller dieser Beobachtungen[1]).

Diesen spektrochemischen Funktionen des nicht ionisierten Natriumatoms (in stark konzentrierten, also nicht dissociierten Lösungen in allen beliebigen Medien) stellen wir noch die Werte bei den verschiedenen Lichtarten für das Natriumion an die Seite. Zu diesem Zwecke benutzen wir nur unsere eigenen, genügend genauen Beobachtungen, und zwar an den verdünntesten Lösungen in Methyl- und Äthylalkohol (also in dissociierenden Medien):

---

[1]) Dass mit Ausnahme des Wassers die Werte für D fast durchgehends kleiner sind als die für H_α, rührt daher, dass (mit Ausnahme des Wassers) hier in dieser ganzen Untersuchung als Atomrefraktionen für die D-Linie, in Ermangelung von etwas besserm, die Conradyschen Werte benutzt wurden, also für Wasserstoff, welcher hier stets in Rechnung kommt, $r_D = 1{\cdot}05$.



Lösungsmittel	H_α	D	H_γ	$H_\gamma - H_\alpha$	Gelöster Körper
Methylalkohol	2·57	2·51	2·73	0·16	*Na*-Methylat
	2·54	2·48	2·70	0·16	*Na*-Methylestersalz
Äthylalkohol	2·46	2·41	2·67	0·21	*Na*-Äthylat
	2·41	2·37	2·61	0·20	*Na*-Äthylestersalz
Mittel	**2·50**	**2·44**	**2·68**	**0·18**	

Die Refraktion des Natriumions ist also, je nach der Lichtart[1]), um ca. 12—15% kleiner als die Atomrefraktion des nicht ionisierten Metalls[2]). Die Dispersion zeigt dagegen keinen merklichen Unterschied, was aber bei der äusserst geringen numerischen Grösse dieser hier vorliegenden Differenzwerte als eine sicher nachgewiesene Tatsache nicht hingestellt werden kann.

V. Bestimmung der Konstitution der Estersalze durch die spektrochemische Differentialmethode.

(Dritte Methode.)

Wie in der Einleitung entwickelt wurde, geht die Neutralisationsgleichung

$$HR + C_n H_{2n+1} ONa = Na R + C_n H_{2n+1} OH \qquad \text{(I)}$$

durch Anwendung der Mischungsregel über in die optische Funktionsgleichung

$$(M) NaR - (M) HR = (M) C_n H_{2n+1} ONa - (M) C_n H_{2n+1} OH = \varDelta = \text{konstant} \qquad \text{(Ia)}$$

für den Fall, dass keine Tautomerisation bei der Salzbildung erfolgt, also das Radikal R des Salzes das nämliche ist wie das R der freien Säure, dagegen in die Ungleichung:

$$(M) NaR' - (M) HR > \varDelta \qquad \text{(Ib)}$$

für den Fall einer Enolisation der freien, ketoförmigen (Pseudo-)Säure, wo nämlich die optische Funktion von $R' > R$ wird.

---

[1]) Auch hier zeigen sich die Werte für D überall kleiner als die für H_α, statt grösser, wie es sein sollte, und zwar wieder aus den schon erwähnten Gründen. Die Mangelhaftigkeit der Conradyschen Konstanten wird eine Neuberechnung der Atomrefraktionen für die D-Linie unumgänglich nötig machen.

[2]) Le Blanc und Rohland haben gefunden, dass die Refraktion des Kations der starken Säuren grösser ist als die des Wasserstoffs der schwachen Säuren, also umgekehrt, wie wir beim Natrium fanden, was übrigens ganz gut möglich ist. Irgend welche optische Konstanz des Kationwasserstoffs, wie wir sie beim Natrium feststellten, und wie sie wohl aller Wahrscheinlichkeit nach auch bei dem Wasserstoffion existieren wird, haben aber die genannten nicht nachgewiesen. Dies dürfte wohl nur an der Unvollständigkeit ihrer Versuche und teilweise vielleicht auch an deren nicht immer hinreichenden Genauigkeit liegen.

Tabelle 8a.

D-Werte berechnet aus:

Nr.	$M_{Natriumester}$ — $M_{Ester\ (homogen)}$	H_α	D	H_γ	$H_\gamma - H_\alpha$
1.	Für kampfocarb.	4·70	4·87	6·33	1·63
	Methylester,	5·45	5·62	7·20	1·75
	Salz gelöst in	5·58	6·01	7·61	2·03
	Methylalkohol	6·18	6·41	8·21	2·03
	Mittel:	**5·48**	**5·73**	**7·34**	**1·86**
2.	Für kampfocarb.	5·43	6·18	8·11	2·68
	Äthylester, Salz	5·81	6·30	8·10	2·29
	gelöst in Äthyl-	6·10	6·39	8·27	2·17
	alkohol	6·08	6·40	8·25	2·17
	Mittel:	**5·85**	**6·31**	**8·14**	**2·29**
3.	Für kampfocarb.	6·19	6·55	8·34	2·15
	Amylester, Salz	6·17	6·42	8·32	2·15
	gelöst in Amyl-	6·07	6·28	8·15	2·08
	alkohol	6·06	6·30	8·17	2·09
	Mittel:	**6·12**	**6·39**	**8·25**	**2·13**

Tabelle 8b.

Δ-Werte berechnet aus:

Nr.	$M_{Natriumalkoholat}$ — $M_{Alkohol}$	H_α	D	H_γ	$H_\gamma - H_\alpha$
1.	Für Natrium-	1·46	1·46	1·59	0·13
	methylat, gelöst	1·55	1·59	1·67	0·12
	in Methyl-	1·67	1·67	1·78	0·11
	alkohol	1·74	1·75	1·84	0·10
	Mittel:	**1·60**	**1·62**	**1·72**	**0·12**
2.	Für Natrium-	1·36	1·36	1·53	0·17
	äthylat, gelöst	1·44	1·43	1·66	0·22
	in Äthyl-	1·68	1·68	1·86	0·18
	alkohol	1·73	1·78	1·95	0·22
	Mittel:	**1·55**	**1·57**	**1·75**	**0·20**
3.	Für Natrium-	2·03	1·95	2·06	0·03
	amylat, gelöst	1·90	1·85	1·94	0·04
	in Amyl-	1·82	1·76	1·93	0·11
	alkohol	1·76	1·74	1·87	0·11
	Mittel:	**1·88**	**1·82**	**1·95**	**0·07**

Tabelle 8c.

D'-Werte berechnet aus:

Nr.	$M_{Natriumester}$ — M_{Ester} (berechnet aus der Lösung in Na-Alkoholat)	H_α	D	H_γ	$H_\gamma - H_\alpha$
1.	Für kampfocarb.	1·44	1·43	1·56	0·12
	Methyl, Ester ge-	1·52	1·54	1·64	0·12
	löst in $NaOCH_3$	1·65	1·65	1·76	0·11
	in Methylalkohol	1·69	1·70	1·80	0·11
	Mittel:	**1·57**	**1·58**	**1·69**	**0·12**
2.	Für kampfocarb.	1·31	1·32	1·47	0·16
	Äthyl, Ester ge-	1·38	1·35	1·61	0·23
	löst in $NaOC_2H_5$	1·62	1·64	1·80	0·18
	in Äthylalkohol	1·71	1·76	1·91	0·20
	Mittel:	**1·51**	**1·52**	**1·71**	**0·20**
3.	Für kampfocarb.	1·94	1·91	2·05	0·11
	Amyl, Ester ge-	1·83	1·78	1·86	0·03
	löst in $NaOC_5H_{11}$	1·78	1·72	1·88	0·10
	in Amylalkohol	1·71	1·69	1·82	0·11
	Mittel:	**1·81**	**1·78**	**1·90**	**0·09**

In der dreiteiligen Tabelle 8, S. 28, sind in der linken Abteilung, *a*, die Differenzen

$$M_{\text{Natriumester}} - M_{\text{Ester(homogen)}} = (M)\,NaR - (M)\,HR = D$$

in der mittlern Abteilung, *b*, die Werte

$$M_{\text{Natriumalkoholat}} - M_{\text{Alkohol}} = (M)\,C_nH_{2n+1}ONa - C_nH_{2n+1}OH = \varDelta$$

zusammengestellt. Die dritte, rechtsseitige Abteilung *c* lassen wir vorläufig unberücksichtigt.

Auf den ersten Blick ist ersichtlich, dass die Werte D ganz ausnahmslos sehr viel grösser sind als die Konstante $\varDelta$, 3—4 mal grösser in bezug auf Refraktion, 10—30 mal grösser hinsichtlich der Dispersion, deren hervorragend konstitutiver Charakter sich hier wieder zeigt.

Damit ist die Hauptfrage chemischer Natur der vorliegenden Untersuchung sofort wieder beantwortet, und zwar in demselben Sinne wie durch die erste und zweite unserer optischen Methoden: Bei der Salzbildung erfolgt eine Umlagerung des Radikals R von schwacher optischer Funktion in ein neues Radikal R' von stärkerer optischer Funktion, also Enolisierung der ketoformen Ester; die Salze derselben sind Metallverbindungen eines neuen Körpers saurer Beschaffenheit, und zwar Sauerstoffsalze der enolisierten Ester.

Eine hübsche Kontrolle liefert nun die rechtsseitige Abteilung *c* der Tabelle 8, in welcher die Differenzen zwischen den optischen Funktionen der gelösten Salze und der gelösten (nicht freien) Ester zusammengestellt sind. Diese letztern Werte sind schon im vorhergehenden (nach der ersten Methode) ermittelt worden, und wir haben bereits mit ihrer Hilfe nachgewiesen, dass die Ester bei der Auflösung in Natriumalkoholaten (also eben bei der Salzbildung) sich tautomer umlagern. Die Differenz zwischen den optischen Funktionen des Natriumsalzes und des umgelagerten Esters muss also, da in beiden Fällen das gleiche neue Radikal R' vorhanden ist, der Konstante $\varDelta$ gleich sein:

$$(M)\,NaR' - (M)\,HR' = \varDelta \qquad \text{(Gleichung Ia)}$$

Wir bezeichnen den linksseitigen Ausdruck mit D', also wird:

$$D' = \varDelta.$$

Die Beobachtungen, welche in Tabelle 8c rechts vereinigt sind, ergeben in der Tat überall eine ausgezeichnete Übereinstimmung der Konstanten D' mit den Konstanten $\varDelta$ der Tabelle 8b.



Die dritte der hier zur Bestimmung der Konstitution der Natriumsalze der Kampfocarbonsäureester angewandten Methoden ist zum Teil in ähnlicher Weise auch von Muller und Bauer[1]) benutzt worden, um die tautomere Umwandlung gewisser Oximidoverbindungen bei der Salzbildung in wässeriger Lösung nachzuweisen. Zur Beantwortung der Frage, ob überhaupt eine solche chemische Änderung stattfindet oder nicht, ob also in einem bestimmten Falle eine tautomerisierbare Verbindung, eine sogenannte Pseudosäure oder Pseudobase vorliegt, genügt diese Methode in der Tat. Allein sie ist nicht immer hinreichend, um die Art einer solchen Umlagerung näher festzustellen und die Konstitution der Salzbildner und der gebildeten Salze in dem gegebenen Falle zu fixieren.

Denn diese dritte Methode ist wenig geeignet, um tiefer in den Gegenstand einzudringen, und ausser der Frage, ob überhaupt eine Umwandlung stattfindet oder nicht, auch alle die anderweitigen chemischen und physikalischen Probleme zu behandeln, welche die beiden ersten Methoden zu untersuchen gestatten.

In der Tat wären uns, hätten wir uns auf diese Methode beschränkt, gerade die interessantesten Resultate völlig entgangen. Aus der Betrachtung der Tabelle 8a würden wir z. B. niemals haben entnehmen können, dass die methyl- und äthylalkoholischen Salzlösungen ionisiert und in gleich verdünnten Lösungen wahrscheinlich in gleichem Grade ionisiert sind, während sich die amylalkoholischen Lösungen als undissociiert erweisen. Denn sowohl die Mittelwerte von D, als auch alle Konstanten für die verdünntesten Lösungen zeigen eine kontinuierliche Änderung, ein stetiges Anwachsen von der Methyl- bis zur Amylreihe. Man hätte hier gar nicht auf den Gedanken kommen können, dass irgendwo eine Diskontinuität, eine Sonderstellung amylalkoholischer, gegenüber methyl- und äthylalkoholischen Lösungen besteht.

Noch viel weniger hätten wir durch Vergleichung der Tabellen 8a und 8b, also der Konstanten D und Δ auf die Entdeckung geführt werden können, dass die Natriumalkoholate in Methyl- und Äthylalkohol ionisiert, in Amylalkohol aber nicht ionisiert sind, und dass der Ionisationsgrad für äquimolare Lösungen der *Na*-Alkoholate und der *Na*-Estersalze wahrscheinlich gleich ist, wie aus der äusserst genauen Übereinstimmung der optischen Funktionen der *Na*-Ionen hervorgeht. Denn die Konstanten D und Δ der beiden Abteilungen a und b der Tabelle 8 sind ja gänzlich verschieden.

[1]) P. Th. Muller, Bull. soc. chim. (3) **27**, 1011 (1902). — P. Th. Muller und Ed. Bauer, Journ. chim. phys. **1**, 190. 203 (1903).



Die rechtsseitige Abteilung *c* der Tabelle 8 ist dagegen eine Konsequenz unserer ersten und zweiten spektrochemischen Methode, und erst durch die Anwendung derselben sind wir zur Aufstellung des Teiles *c* der Tabelle 8 gelangt. Hier und durch die Vergleichung der Konstanten D' und Δ ergibt sich in der Tat dasselbe allgemeine Situationsbild, zu welchem uns die gesonderte optische Untersuchung der Salzradikale und der Salzmetalle oder der Anionen und Kationen hinführte.

Die erste und die zweite unserer spektrochemischen Methoden sind also in jeder Hinsicht der dritten überlegen, und sie allein sind geeignet, uns in die Feinheiten der chemischen und physikalischen Verschiedenheiten der Körper einen Einblick gewinnen zu lassen, und so ein scharfes Gesamtbild von den Eigenschaften und der Natur der untersuchten Verbindungen zu liefern, wozu die komplexen Konstanten der dritten Methode nicht geeignet sind. — Immerhin wird man in Zukunft bei derartigen Untersuchungen sich mit Vorteil aller drei, sich gegenseitig ergänzenden und kontrollierenden Methoden bedienen.

VI. Osmotische und elektrochemische Versuche. — Vergleichung und Erklärung des chemischen Verhaltens der in associierenden und der in dissociierenden Medien gelösten Kampfocarbonsäureestersalze.

Es bleibt uns nun noch übrig, das in der Einleitung besprochene ungleiche chemische Verhalten der in verschiedenartigen Medien gelösten Natriumestersalze auf Grund der physiko-chemischen Ermittlungen zu erörtern.

Eine Feststellung der Konstitution der Salze vom Typus des Natracetessigesters war bisher noch niemals gelungen. Auch bei den Natriumsalzen der Kampfocarbonsäureester hatten die eingehendsten chemischen Untersuchungen nicht mehr als unsichere Vermutungen ergeben.

Enolförmige Alkylderivate (Sauerstoffäther) von der Form $C_8H_{14} \left\langle \begin{array}{l} C.CO_2R \\ \| \\ C.O.R' \end{array} \right.$ zu erhalten, war auf keine Weise gelungen. Die Na-Estersalze der Kampfocarbonsäure reagierten zwar mit Alkylhaloiden, aber nur unter ganz bestimmten Umständen, nämlich nur in alkoholischen Medien, und dann lieferten sie ausschliesslich die tautomeren, ketoförmigen Alkylderivate (Kohlenstoffäther) von der Form $C_8H_{14} \left\langle \begin{array}{l} C {<} \begin{array}{l} R_1 \\ CO_2R \end{array} \\ | \\ CO \end{array} \right.$. Die in Benzol, Ligroin, Äther gelösten Na-Ester-

salze erwiesen sich dagegen Alkylhaloiden gegenüber als ganz indifferent[1]). Es wurde daher angenommen, dass gerade diese in nicht dissociierenden Medien gelösten Estersalze die Enolsalze $C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}C.CO_2R\\ \|\\ C.O.Na\end{array}\right.$ darstellen, und dass ihre Passivität gegen Alkylhaloide eben daher rühre, dass die entsprechenden enolförmigen Alkylderivate $C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}C.CO_2R\\ \|\\ C.O.R'\end{array}\right.$ nicht existenzfähig seien. Daraus ergab sich dann der nächste Schluss, dass diejenigen *Na*-Estersalze, welche mit Alkylhaloiden reagieren und damit die ketoformen Alkylderivate liefern, also die in alkoholischen Medien gelösten Estersalze selbst ketoform seien, wie es die als Ausgangskörper dienenden freien Ester unzweifelhaft sind:

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}C\left\langle\begin{array}{l}H\\ CO_2R\end{array}\right.\\ |\\ C\end{array}\right. \rightarrow C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}C\left\langle\begin{array}{l}Na + J.R'\\ CO_2R\end{array}\right.\\ CO\end{array}\right. \rightarrow C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}C\left\langle\begin{array}{l}R'\\ CO_2R\end{array}\right.\\ |\\ CO\end{array}\right.$$

in Methyl- oder Äthylalkohol gelöst.

Diese Anschauungen sind nun durch die vorstehenden spektrochemischen Ermittlungen als irrig erkannt.

Denn die Konstitution der in Alkoholen gelösten *Na*-Estersalze der Kampfocarbonsäure ist jetzt unanfechtbar nachgewiesen, sie sind als enolförmige Sauerstoffsalze erkannt, und damit ist die nach dem chemischen Verhalten als wahrscheinlich vermutete Ketoform für diese Salze definitiv widerlegt.

Es fragt sich nun, wie ist das vorher erwähnte verschiedenartige Verhalten der beiden Gattungen von Estersalzen gegenüber Alkylhaloiden zu erklären, und weiter, welche Struktur kommt denn den in Benzol, Äther oder Ligroin gebildeten Estersalzen zu?

Mit unumstösslicher Sicherheit liessen sich diese Fragen eigentlich erst beantworten, wenn die *Na*-Estersalze auch in Benzol usw. gelöst nach den oben dargelegten spektrochemischen Methoden untersucht würden. Es hätte dies auch keinerlei Schwierigkeit, denn diese Methoden sind auf alle möglichen Medien übertragbar. — Obwohl nun solche Untersuchungen zurzeit noch nicht vorliegen, können wir doch die obigen Fragen schon jetzt mit einem hohen Grad von Wahrscheinlichkeit beantworten.

Denn dass die in Benzol und dergleichen gebildeten Estersalze die gleiche chemische Konstitution besitzen wie die in alkoholischen

[1]) J. W. Brühl, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3632 (1902).

Medien hergestellten, darüber kann jetzt kaum ein Zweifel mehr bestehen. Die Natur des Mediums scheint nämlich auf die chemische Konstitution, speziell die Art der tautomeren Form, gerade bei der Salzbildung von keinem Einfluss zu sein. — Ganz anders bei den langsam verlaufenden tautomeren Umwandlungen. Der eine von uns hat ja mit aller Bestimmtheit nachweisen können[1]), dass bei den Lösungen von Pseudosäuren (tautomerisierbaren Estern) in neutralen Medien der Tautomerisationsvorgang gänzlich von der Natur des Mediums abhängt, rasch oder langsam oder auch gar nicht erfolgt, je nach der Natur und Medialenergie des betreffenden Lösungsmittels. Dies scheint aber prinzipiell anders zu sein bei den momentan verlaufenden tautomeren Umwandlungen, als welche sich die Salzbildungen auch bei den Pseudosäuren darstellen.

Wir fanden ja im vorstehenden in der Tat, dass die Methyl- und Äthylester der Kampfocarbonsäure unmittelbar nach der Auflösung in methyl-, resp. äthylalkoholischem Natrium sich genau so vollkommen enolisiert zeigen wie die Amylester unmittelbar nach der Auflösung in amylalkoholischem Natrium. Es findet also in allen diesen Fällen eine momentane Tautomerisation der Pseudosäure (d. h. des Kampfocarbonsäureesters) statt, gleichgültig, ob das Lösungsmittel eine grosse Medialenergie (ionisierende Kraft) besitzt, wie Methyl- und Äthylalkohol, oder eine geringe, wie Amylalkohol. Es liegt daher auch gar kein Grund zur Annahme vor, dass sich Benzol, Äther, Ligroin usw. prinzipiell anders verhalten sollten als der medialenergetisch so schwache Amylalkohol.

In der Tat weisen auch alle chemischen Eigenschaften der in Benzol, Äther usw. gelösten Salze der Kampfocarbonsäureester darauf hin, dass diese Ester in den genannten Medien bei der Salzbildung gleichfalls momentan enolisiert werden. Dafür spricht zunächst der Umstand, dass die Acylhaloide auf die frisch bereiteten *Na*-Estersalze in Benzollösung ebenso momentan reagieren, wie auf die in alkoholischen Medien gebildeten Estersalze[2]). Ferner spricht dafür die Tatsache, dass, obwohl die freien Kampfocarbonsäureester in Benzollösung mit Eisenchlorid gar nicht reagieren, die Reaktion sofort eintritt, wenn man zuvor Natrium in diese Benzollösung der Ester eingetragen, also Estersalz gebildet hat. Es fällt quantitativ Kochsalz aus, und die tief blauschwarz gefärbte Lösung hinterlässt beim Verdunsten ein in Benzol,

[1]) J. W. Brühl, Die Rolle der Medien im Lösungsvorgange: Diese Zeitschr. **30,** 1 (1899). — Über tautomere Umwandlungen in Lösungen, loc. cit. **34,** 1 (1900).

[2]) J. W. Brühl, Ber. d. d. chem. Ges. **35,** 4030 (1902).

Ligroin, Äther usw. lösliches, fast schwarzes Produkt, welches nur ein enolförmiges Eisensalz sein kann[1]).

Die in Benzol, Äther u. a. nicht ionisierenden Medien gebildeten *Na*-Estersalze der Kampfocarbonsäure sind also höchst wahrscheinlich ebenfalls Enolsalze, und zwar sowohl zufolge physiko-chemischer, wie auch rein chemischer, synthetischer Tatsachen.

Wie erklärt sich nun trotzdem das ganz abweichende chemische Verhalten dieser in Benzol usw. gebildeten und der in Alkoholen dargestellten Estersalze gegenüber Alkylhaloiden?

Hierüber geben die vor kurzem von uns publizierten ebullioskopischen und elektrolytischen Untersuchungen der *Na*-Estersalze[2]) Auskunft.

Wir haben dort gezeigt, dass das Methylestersalz in Benzol und das Amylestersalz in Äther gelöst, keine elektrische Leitfähigkeit besitzen, und dass sie zufolge der Siedepunktserhöhung zu Komplexen von drei bis vier einfachen Molen polymerisiert sind. In Methylalkohol gelöst, erwies sich dagegen das erstgenannte Salz durch die Siedepunktserhöhung als fast völlig elektrolytisch dissociiert, was durch Bestimmung der Leitfähigkeit bestätigt wurde. Der Vollständigkeit halber stellen wir die betreffenden Messungen, soweit sie hier von Interesse sind, im folgenden zusammen:

Natriumsalz des kampfocarbonsauren Methyls, in Benzol.
(Siedepunktserhöhung.)

	Lösungsmittel g	Substanz g	Δ	M gef.	M ber.
I.	18·62	1·6432	0·222	1037	232
II.	17·25	1·4079	0·272	783	232

Natriumsalz des kampfocarbonsauren Amyls, in Äther.
(Siedepunktserhöhung.)

	Lösungsmittel g	Substanz g	Δ	M gef.	M ber.
I.	17·32	1·6140	0·237	849	288

Natriumsalz des kampfocarbonsauren Methyls, in Methylalkohol.
(Siedepunktserhöhung.)

	Lösungsmittel g	Substanz g	Δ	M gef.	M ber.	Dissoz.-Grad α
I.	24·69	1·6704	0·498	120	232	0·93
II.	25·57	1·3213	0·390	117	232	0·98

Natriumsalz des kampfocarbonsauren Methyls, in Methylalkohol.
(Elektrische Leitfähigkeit.)

v	Spezif. Leitfähigkeit $\varkappa$ bei 17°	Mol. Leitfähigkeit μ
5·845 L.	0·004562	26·66
11·69 „	0·003231	37·77

[1]) J. W. Brühl, loc. cit. **36,** 669 ff. (1903).

[2]) J. W. Brühl und H. Schröder, Ber. d. d. chem. Ges. **37,** 2512 (1904).

v	Spezif. Leitfähigkeit $\varkappa$ bei 17°	Molare Leitfähigkeit μ
23·38 L.	0·002026	47·37
46·76 „	0·001210	56·58
93.52 „	0·000657	61·44

Diese Tatsachen erklären in einfachster Weise das verschiedenartige Verhalten der in Benzol, Äther usw. einerseits, in Methyl- und Äthylalkohol anderseits gebildeten Na-Estersalze der Kampfocarbonsäure gegenüber den Alkylhaloiden.

Die methyl- und äthylalkoholischen Lösungen der Na-Estersalze der Kampfocarbonsäure reagieren mit den Alkylhaloiden, weil sie nur monomolares und dazu noch ionisiertes Salz, $C_8H_{14}\left<\begin{matrix} C.CO_2R \\ \| \\ C.O. \end{matrix}\right|Na$ enthalten, also viel energiereicheres als die benzolischen oder ätherischen Lösungen, in welchen das polymolare Salz $\left(C_8H_{14}\left<\begin{matrix} C.CO_2R \\ \| \\ C.O.Na \end{matrix}\right.\right)x$ vorhanden ist ($x = 3$ bis 4), das sich, träger und energieärmer, mit den Alkylhaloiden eben deshalb nicht umsetzen kann[1]).

Dass die in Benzol und andern assoziierenden Medien gelösten polymolaren Estersalze, obwohl gegen Alkylhaloide indifferent, doch mit Azylhaloiden leicht reagieren, ist nun auch verständlich. Die Azylhaloide sind in jedem Betracht weit energiereichere und reaktionsfähigere Körper als die Alkylhaloide, wie es scheint auch in merklichem Grade ionisierbar[2]), so dass sie die Trägheit des komplexen Estersalzes zu überwinden vermögen.

Dass die spezifische Aktivität der Reagenzien hier massgebend ist, zeigt sich auch darin, dass, obwohl Eisenchlorid auf ein in Benzol gelöstes Estersalz sofort einwirkt, wie vorher erwähnt wurde, das Chorid, Bromid und Jodid des Quecksilbers, und das Chlorid und Bromid des Kupfers, in Äther oder in Benzol gelöst, gänzlich versagen. Dies rührt nicht etwa davon her, dass die Na-Estersalze sich mit diesen Schwermetallsalzen überhaupt nicht umzusetzen vermöchten, sondern nur daher, dass die letztern gegenüber den Komplexmolen zu schwach sind. Denn in methyl- oder äthylalkoholischen Lösungen, welche ja einfache und ionisierte Estersalzmole enthalten, reagieren auch die Quecksilber- und

[1]) Man darf hiernach auch mit Wahrscheinlichkeit voraussagen, dass die amylalkoholischen Lösungen der Estersalze schwerer alkylierbar sein werden, als die methyl- oder äthylalkoholischen. Denn es fehlen zwar vorläufig noch Versuche darüber, ob die in Amylalkohol gelösten Estersalze polymolar sind, dagegen wissen wir aus dem spektrochemischen Verhalten, dass sie jedenfalls nicht ionisiert sind.

[2]) L. Kahlenberg und A. T. Lincoln, Journ. Phys. Chem. **3**, 12 (1899).

die Kupferhaloide ohne Schwierigkeit[1]). Diese entsprechen also hier in ihrer Reaktionsfähigkeit den Alkylhaloiden, das Eisenchlorid dagegen den Acylhaloiden.

Es ist interessant, dass nicht nur die Natriumestersalze der Kampfocarbonsäure, sondern auch diese Säure selbst und ihre Salze einfache und komplexe Mole bilden, und dass sich hier wieder analoge Verhältnisse in bezug auf Reaktivität ergeben.

Molgewichtsbestimmungen der Kampfocarbonsäure[2]).
Durch Gefrierpunktserniedrigung nach Beckmann
Lösungsmittel Benzol.

	Lösungsmittel g	Substanz g	Δ	M gef.	M ber.	C %	Dissociationsgrad α
I.	13·74	0·1785	0·226	282	196	1·28	0·39
	13·74	0·3284	0·392	299	—	2·33	0·31
	13·74	0·4850	0·532	325	—	3·41	0·21
II.	15·91	0·2289	0·256	275	—	1·42	0·43
	15·91	0·4970	0·480	319	—	3·03	0·23
	15·91	0·7534	0·664	350	—	4·52	0·12
	17·61	0·9886	0·704	391	—	5·32	0·003
			2. durch Siedepunktserhöhung. a. in Benzol.				
I.	17·05	0·4511	0·240	288	196	2·58	0·36
	17·05	1·4326	0·675	325	—	7·75	0·21
II.	15·49	0·7401	0·370	337	—	4·56	0·16
	15·42	1·4547	0·730	337	—	8·62	0·16
	15·35	2·4307	1·153	359	—	13·67	0·09
	15·28	3·8021	1·665	390	—	19·93	0·005
			b. in Äther.				
I.	13·94	0·6600	0·402	255	196	4·53	0·54
	13·94	1·1905	0·752	245	—	7·87	0·60
	13·94	1·4155	0·887	247	—	11·60	0·59
II.	11·79	0·6310	0·462	250	—	5·08	0·57
	11·59	1·8515	1·307	264	—	13·78	0·48
	11·49	2·4305	1·604	285	—	17·46	0·38
			c. in Methylalkohol.				
I.	13·02	0·5734	0·200	194	196	4·22	—
	13·02	1·0130	0·329	208	—	7·22	—
	13·02	1·5200	0·500	205	—	10·45	—
II.	11·81	0·4140	0·151	204	—	3·39	—
	11·81	0·8804	0·328	200	—	6·94	—
	11·81	1·2672	0·475	199	—	9·69	—

[1]) J. W. Brühl, Ber. d. d. chem. Ges. **36,** 672. 1312 (1903).
[2]) J. W. Brühl und H. Schröder, Ber. d. d. chem. Ges. **37,** 2513 (1904).

Aus den vorstehenden kryoskopischen und ebullioskopischen Resultaten ergibt sich, dass die Kampfocarbonsäure, in Äther oder in Benzol gelöst, namentlich bei der Temperatur des gefrierenden Benzols und in höhern Konzentrationen im wesentlichen bimolar ist. Da Äther besser als Benzol dissociiert, wurde das Molgewicht in Äther etwas niedriger gefunden. In Methylalkohol gelöst, ergibt sich dagegen die Kampfocarbonsäure als monomolar. — Auch in wässeriger Lösung darf man dies annehmen, obwohl die Versuche wegen der Schwerlöslichkeit der Säure in kaltem und ihrer Zersetzlichkeit in kochendem Wasser keine genauen Zahlen liefern.

Die Kampfocarbonsäure besitzt, in Benzol gelöst, kein elektrisches Leitvermögen[1]), dagegen hat Ostwald[2]) die Leitfähigkeit in wässeriger Lösung festgestellt, und wir haben inzwischen für methylalkoholische Lösungen folgende Zahlen erhalten:

Leitfähigkeit der Kampfocarbonsäure in Methylalkohol.

v	$\varkappa$ unkorr.	μ unkorr.
8 L.	0·0000141	0·1130
16 „	0·0000121	0·1937
32 „	0·00000921	0·3017
64 „	0·00000757	0·4844

In Anbetracht der sehr geringen Werte von $\varkappa$ wurde keine Korrektion wegen der Leitfähigkeit des Methylalkohols = 0·000005334 angebracht.

Die Leitfähigkeit methylalkoholischer Lösungen der Kampfocarbonsäure ist also zwar sehr klein, aber immerhin merklich und beispielsweise grösser als die der Dimethylbernsteinsäure nach Zelinsky und Krapiwin[3]), welche für μ bei $v_{64} = 0·1877$ fanden. In wässeriger Lösung leitet die Kampfocarbonsäure zwar erheblich besser, Ostwald fand $\mu\ v_{64} = 35·00$, doch ist auch in Wasser die Ionisation der Säure so schwach, dass sie durch kryoskopische oder ebullioskopische Bestimmung nicht feststellbar ist.

Wie die gelöste Kampfocarbonsäure, je nach der Natur des Mediums, monomolar oder bimolar auftritt, so bildet sie auch zwei Reihen von Salzen: in wässerigen und alkoholischen Lösungen entsteht das normale Natriumsalz, $C_{11}H_{15}O_3Na$, in Benzol oder Äther bildet sich dagegen ein saures Salz, $C_{22}H_{31}O_6Na = C_{11}H_{15}O_3Na,\ C_{11}H_{16}O_3$[4]). Das monomolare

[1]) J. W. Brühl und H. Schröder, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2518 (1904).
[2]) W. Ostwald, Diese Zeitschr. **3**, 404 (1889).
[3]) N. Zelinsky und S. Krapiwin, Diese Zeitschr. **21**, 47 (1896).
[4]) J. W. Brühl, Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 3382ff. (1891); **35**, 3516 (1902).

Salz ist in wässerigen Lösungen zweifellos ionisiert, was aber nicht erst besonders geprüft wurde; denn auch die methylalkoholischen Lösungen erwiesen sich durch die Leitfähigkeit derselben als in normaler Weise, wie andere, von Zelinsky und Krapiwin[1]) in methylalkoholischer Lösung untersuchte Natriumsalze, ionisiert:

Leitfähigkeit des normalen Natriumsalzes der Kampfocarbonsäure in Methylalkohol, bei 17°[2]).

v	Spezif. Leitfähigkeit $\varkappa$	Molare Leitfähigkeit μ
8 L.	0·002543	20·34
16 „	0·001681	26·89
32 „	0·001152	36·87
64 „	0·000680	43·49
128 „	0·000358	45·86
256 „	0·000193	49·30
512 „	0·000126	64·27

Das saure Natriumsalz, in Benzol gelöst, ist dagegen nicht dissociiert, es zeigt keine Leitfähigkeit[3]).

Die monomolare Kampfocarbonsäure und ihre monomolaren Salze reagieren nun auch mit Alkylhaloiden und liefern hierbei die normalen Ester; die dimolare Kampfocarbonsäure und ihr komplexes Natriumsalz sind dagegen von Alkylhaloiden nicht angreifbar[4]). — Wir finden also, dass sowohl die Kampfocarbonsäure selbst, als auch ihre Salze und ferner noch die Salze der Kampfocarbonsäureester in Lösungen, je nach der Natur des Mediums, entweder in monomolarem oder in komplexem Zustande enthalten sind. Alle die monomolaren (und auch mehr oder minder ionisierten) Formen reagieren mit Alkylhaloiden, von den komplexen, nichtdissociierten Formen dagegen keine einzige.

Die Natriumestersalze der Kampfocarbonsäure sind nach dem Vorstehenden, ob sie nun in Alkoholen oder in Benzol, Äther usw., also ob sie in dissociierenden oder in associierenden Medien gelöst sind, auf alle Fälle enolisierte Sauerstoffsalze. Von der Natur der Lösungsmittel hängt es nur ab, ob diese Estersalze polymolar oder monomolar, ionisiert oder nicht ionisiert sind, die chemische Konstitution des Salzradikals ist dagegen von der Beschaffenheit des Mediums unabhängig. — Es bleibt daher noch aufzuklären, weshalb zwar die Acylhaloide aus

---

[1]) N. Zelinsky und S. Krapiwin, Diese Zeitschr. **21,** 35 (1896).
[2]) J. W. Brühl und H. Schröder, Ber. d. d. chem. Ges. **37,** 2519 (1904).
[3]) J. W. Brühl und H. Schröder, loc. cit. 2518.
[4]) J. W. Brühl, Ber. d. d. chem. Ges. **24,** 3390ff. (1891); **35,** 3514ff. (1902).

diesen Estersalzen immer die entsprechenden, enolförmigen Sauerstoffacyläther, die Alkylhaloide aber niemals die enolförmigen Sauerstoffalkyläther, sondern nur ketoförmige Kohlenstoffalkylverbindungen liefern.

Der Grund dieses abweichenden Verhaltens der Acyl- und der Alkylhaloide ist nun offenbar in den schon so vielfach nachgewiesenen Substitutionsregeln von Claisen[1]) und Brühl[2]) zu suchen. Danach liefert eine umlagerungsfähige (tautomerisierbare) Substanz beim Alkylieren die Ketoform, dagegen beim Acylieren die Enolform um so leichter, je saurer (elektronegativer) die einzuführende Acylgruppe ist. Bei der Umsetzung zwischen den Alkyl-, resp. Acylhaloiden und den *Na*-Estersalzen der Kampfocarbonsäure findet also eine verschiedenartige Angriffsorientierung der Haloidverbindung gegenüber dem Estersalz statt:

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}C.CO_2R\\ \|\\ C.O.Na\end{array}\right. + \begin{array}{c}CH_3\\ |\\ J\end{array} \rightarrow C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}C\left\langle\begin{array}{l}CO_2R\\ CH_3\end{array}\right.\\ |\\ CO\end{array}\right.$$

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}C.CO_2R\\ \|\\ C.O.Na\end{array}\right. + \begin{array}{c}Cl\\ |\\ CO.CH_3\end{array} \rightarrow C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}C.CO_2R\\ \|\\ C.O.CO.CH_3\end{array}\right.$$

VII. Zusammenfassung der Resultate.

1. Es wurden drei spektrochemische Methoden angegeben, nach welchen sich die Salzbildung in alkoholischen Lösungen untersuchen lässt. Diese Methoden sind auch auf Lösungen in beliebigen andern Medien übertragbar.

Durch Anwendung auf tautomerisierbare Körper kann so festgestellt werden:

a. ob bei dem Neutralisationsvorgange das Säureradikal seine optischen Eigenschaften verändert, also eine chemische Umwandlung (Enolisation, Ketisation) erfahren hat oder nicht;

b. ob das basische Radikal (Metall oder Ammonrest) sich optisch verändert hat;

c. ob die Differenz der optischen Funktionen zwischen Salz und Säure (resp. Base) gleich einer Konstanten ist, welche für die Salzbildung ohne chemische Umlagerung gilt, oder kleiner, oder grösser.

Jede dieser drei Methoden führt zu einem bestimmten Resultat in

[1]) L. Claisen, Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 1763 (1892). — Lieb. Ann. **277**, 206 (1893).

[2]) J. W. Brühl, Journ. f. prakt. Chemie (2) **50**, 160ff., 180ff., 220 (1894).



bezug auf die chemische Konstitution des Salzes, gibt also darüber Auskunft, ob und eventuell welche Art von Umwandlung bei seiner Bildung stattgefunden hat, so dass sich die drei Methoden gegenseitig ergänzen und kontrollieren. — Sie sind für alle tautomerisierbaren Gebilde anwendbar, sowohl für Pseudosäuren und Pseudobasen, als auch für amphotere Verbindungen.

2. Bei der Neutralisation der hier untersuchten Kampfocarbonsäureester (welche als schwache Säuren funktionieren) mittels verschiedener Natriumalkoholate werden diese Ester in allen Fällen chemisch umgewandelt. Sowohl in methyl- und äthyl-, als auch in amylalkoholischen Lösungen gehen die stets ketoförmigen Ester $C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} CH.CO_2R \\ | \\ CO \end{array}\right.$ in die enolförmigen Sauerstoffsalze $C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} C.CO_2R \\ \| \\ C.O.Na \end{array}\right.$ über. — Es ist hierdurch zum ersten Male die chemische Konstitution der so viel diskutierten Ester und Estersalze vom Typus des Acetessigesters und Natracetessigesters in zahlenmässiger und unantastbarer Weise bewiesen worden.

3. Es hat sich das weitere, sehr interessante Resultat ergeben, dass die optischen Funktionen des Natriums in verdünnten methyl- und äthylalkoholischen Lösungen der Estersalze gleich sind, aber verschieden von den Funktionen des Metalls in gleich verdünnten amylalkoholischen Salzlösungen, und zwar um nicht weniger als ca. 20 % kleiner. In konzentrierten Salzlösungen sind die optischen Werte des Natriums ganz andere als in verdünnten, sie sind aber — und das ist das bemerkenswerteste — für alle drei Lösungsmittel vollkommen gleich, und zwar sind sie wesentlich grösser als in verdünnten Lösungen.

Die einfachste und die vorliegenden Beobachtungen auch vollständig erklärende Annahme ist, dass die Salze, in Methyl- oder Äthylalkohol gelöst, bei genügender Verdünnung ionisiert, in amylalkoholischer Lösung dagegen selbst bei der grössten Verdünnung nicht ionisiert sind, dass ferner bei hoher Konzentration in keinem dieser Medien Ionisierung stattfindet. Diese auf die moderne Theorie der Lösungen und auf die Erfahrung bezüglich der Medialenergie der verschiedenen Lösungsmittel gegründete Annahme wird in der Tat auch durch die osmotische und durch die elektrochemische Methode der Prüfung bestätigt. Mittels ebullioskopischer Messungen und Bestimmung der Leitfähigkeit wurde nämlich festgestellt, dass das Natriumsalz des Kampfocarbonsäuremethylesters in verdünnter methylalkoholischer Lösung fast vollständig dissociiert ist.

4. Bei der Untersuchung der Natriumalkoholate wurde die nicht



minder wichtige Tatsache aufgefunden, dass die optischen Funktionen des Natriums in den Alkoholaten denjenigen dieses Metalles in den genannten Estersalzen bei allen drei alkoholischen Lösungsmitteln und in allen Konzentrationen auf das genaueste entsprechen. Hiernach wäre also zu schliessen, dass auch die verdünnten methyl- und äthylalkoholischen Lösungen der Alkoholate isonisiert, die amylalkoholischen aber nicht dissociiert seien. Auch diese Annahme hat sich durch das elektrolytische Verhalten der Alkoholate bestätigt gefunden.

5. Da die optischen Funktionen des Natriums in den methyl- und äthylalkoholischen Lösungen sowohl der Estersalze als auch der Alkoholate sich in gleichem Grade mit der Konzentration ändern, wird die Annahme wahrscheinlich, dass diese beiden Alkohole die genannten Natriumverbindungen auch in annähernd gleichem Grade ionisieren, und dass der Ionisationsgrad der Grösse der optischen Funktionen des Natriums entspricht, diese Funktionen also geradezu als Ausdruck und Mass des Dissociationszustandes werden dienen können.

6. Es wurden die numerischen Werte der spektrochemischen Funktionen des Natriums auch in wässerigen, verdünnten und konzentrierten Lösungen von Natriumhydroxyd ermittelt. Hierbei ergaben sich für das Natriumion (in verdünnten wässerigen Lösungen) fast genau die nämlichen Werte wie in verdünnten methyl- und äthylalkoholischen Lösungen, dagegen für das nicht ionisierte Natrium (in ganz konzentrierten wässerigen Lösungen) wieder dieselben Werte, wie in konzentrierten methyl-, äthyl- und amylalkoholischen Lösungen der Estersalze und der Alkoholate. Durchgehends und für alle Lichtarten ergaben sich die optischen Funktionen des ionisierten Natriums als um ca. 12 bis 15 % kleiner, wie die des nicht ionisierten.

7. Auf Grund des hier nachgewiesenen engen Zusammenhanges der Spektrochemie, der Elektrochemie und der neuen Theorie der Lösungen wird man durch systematisch vergleichende Untersuchungen in Zukunft dazu gelangen können, den Ionisationsgrad eines gelösten Körpers auf optischem Wege quantitativ zu bestimmen.

8. Es war bisher unbekannt geblieben und auf rein chemischem Wege nicht erklärbar, weshalb die Kampfocarbonsäure, ihre Salze und Estersalze, je nachdem sie in Benzol, Äther, Ligroin oder aber in Methyl- und Äthylalkohol gelöst sind, sich gegen eine Reihe von Reagenzien verschiedenartig, zum Teile geradezu gegensätzlich verhalten. Auf Grund des physiko-chemischen Verhaltens: der optischen, osmotischen und elektrolytischen Ermittlungen ist nachgewiesen worden, dass der Associations-, resp. Ionisationszustand der gelösten Körper für das jeweilige

Eintreffen oder Ausbleiben der chemischen Umsetzungen massgebend sind, und dieser Zustand ist eben von der Medialenergie der betreffenden Lösungsmittel abhängig.

Wir haben also in dieser Untersuchung nicht allein die chemische Konstitution von Körpern (Salzen), welche durch chemische (analytisch-synthetische) Methoden nicht ermittelt werden kann, durch physikochemische Ermittlungen sicher festgestellt, sondern auch chemische Reaktionen, welche gänzlich dunkel geblieben waren, auf diese Weise aufgeklärt. In der Tat werden die Methoden, welche die physikalische Chemie in so reicher Auswahl darbietet, auch in der synthetischen und speziell in der organischen Chemie mit grossem Nutzen und weit mehr angewandt werden können, als es bisher zu geschehen pflegt.

Heidelberg, Juli 1904.

Über Regelmässigkeiten in homologen Reihen.

Von

Otto Biach.

Seitdem Baeyer[1]) zuerst darauf hingewiesen hatte, dass in einigen homologen Reihen der Schmelzpunkt abwechselnd steigt und fällt, wurde von verschiedenen andern Autoren dieselbe Regelmässigkeit auch in andern Reihen bemerkt, und vereinzelt finden sich auch Hinweise auf ein ähnliches Verhalten der Masszahlen anderer Eigenschaften homologer Reihen, wie der Siedepunkte der Säurechloride und der Löslichkeitswerte der Dicarbonsäuren [2]).

Dass aber die besprochene Regelmässigkeit an den Werten fast aller physikalischer und chemischer Eigenschaften homologer Reihen mehr oder weniger deutlich nachweisbar ist, scheint ebensowenig bekannt zu sein, als man meines Wissens versucht hat, die bekannten Erscheinungen in den Schmelzpunktsreihen mit andern Tatsachen in Zusammenhang zu bringen, sie aus den Bindungsverhältnissen in den Kohlenstoffketten zu erklären.

Für die erste Behauptung, dass nämlich Regelmässigkeiten, die im Wesen mit den Baeyerschen Schmelzpunktsregelmässigkeiten übereinstimmen, in homologen Reihen allgemein vorkommen, will ich Belege aus der chemischen Literatur beibringen und sodann versuchen, mangels einer andern mir bekannten eine eigene Erklärung für diese Erscheinung zu geben, die mit einigen wenigen der aus ihr ableitbaren Folgerungen zur Diskussion gestellt sein möge.

Schmelzpunkte.

Ich beginne mit den Schmelzpunkten, weil hier einerseits die regelmässigen Schwankungen besonders deutlich hervortreten, und weil neben schon bekannten auch einige neue Reihen angeführt werden können.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **10**, 1286.

[2]) Henry, Bull. Acad. Roy. de Belg. 1899, 63. — Compt. rend. **99**, 1157. — F. Lamouroux, Compt. rend. **128**, 998.



Paraffine.

	F.	Δ
C_9H_{20}	— 51°	
$C_{10}H_{22}$	— 32	19.0
$C_{11}H_{24}$	— 26.5	5.5
$C_{12}H_{26}$	— 12	14.5
$C_{13}H_{28}$	— 6.2	5.8
$C_{14}H_{30}$	+ 5.5	11.7
$C_{15}H_{32}$	+ 10	4.5
$C_{16}H_{34}$	+ 18	8.0
$C_{17}H_{36}$	+ 22.5	4.5
$C_{18}H_{38}$	+ 28	5.5
$C_{19}H_{40}$	+ 32	4.0
$C_{20}H_{42}$	+ 36.7	4.7
$C_{21}H_{44}$	+ 40.4	3.7
$C_{22}H_{46}$	+ 44.4	4.0
$C_{23}H_{48}$	+ 47.7	3.3
$C_{24}H_{50}$	+ 51.1	3.4

Alkyljodide[1]).

	F.
CH_3J	— 63.4°
C_2H_5J	— 105.0
C_3H_7J	— 97.8

Alkylcyanide.

	F.
$C_{15}H_{31}-CN$	31°
$C_{16}H_{33}-CN$	53
$C_{17}H_{35}-CN$	41

Alkylmethylketone.

	F.	Δ
$C_8H_{17}-CO-CH_3$	3.5°	
$C_9H_{19}-CO-CH_3$	15	11.5
$C_{10}H_{21}-CO-CH_3$	21	6
$C_{11}H_{23}-CO-CH_3$	28	7
$C_{12}H_{25}-CO-CH_3$	33.5	5.5
$C_{13}H_{27}-CO-CH_3$	39	5.5
$C_{14}H_{29}-CO-CH_3$	43	4
$C_{15}H_{31}-CO-CH_3$	48	5
$C_{16}H_{33}-CO-CH_3$	51.5	3.5
$C_{17}H_{35}-CO-CH_3$	55.5	4

Fettsäuren.

	F.
$H-COOH$	+ 8.5°
CH_3-COOH	17
C_2H_5-COOH	— 22
C_3H_7-COOH	— 7.9
C_4H_9-COOH	— 58.5
$C_5H_{11}-COOH$	— 1.5
$C_6H_{13}-COOH$	— 10.5
$C_7H_{15}-COOH$	+ 16.5
$C_8H_{17}-COOH$	12.6
$C_9H_{19}-COOH$	31.3
$C_{10}H_{21}-COOH$	28.5
$C_{11}H_{23}-COOH$	43.6
$C_{12}H_{25}-COOH$	40.5
$C_{13}H_{27}-COOH$	53.8
$C_{14}H_{29}-COOH$	51
$C_{15}H_{31}-COOH$	62.6
$C_{16}H_{33}-COOH$	59.9
$C_{17}H_{35}-COOH$	69.3
$C_{18}H_{37}-COOH$	66.5
$C_{19}H_{39}-COOH$	77

Fettsäureanhydride.

	F.
Heptylsäureanhydrid	+ 17°
Oktylsäureanhydrid	— 1
Nonylsäureanhydrid	+ 16

Fettsäureamide.

	F.	Δ
$H-CONH_2$	flüssig	
CH_3-CONH_2	82°	
$C_2H_5-CONH_2$	79	— 3
$C_3H_7-CONH_2$	115	+ 36
$C_4H_9-CONH_2$	115	0
$C_5H_{11}-CONH_2$	100	— 15
$C_6H_{13}-CONH_2$	95	— 5
$C_7H_{15}-CONH_2$	105.5	+ 10.5
$C_8H_{17}-CONH_2$	92.5	— 13
$C_9H_{19}-CONH_2$	98	+ 5.5

[1]) Carrara und Coppadoro, Mém. de R. Accad. de Linc. 1901, 317.

α-Oxyfettsäuren.

	F.
$H-CH(OH)-COOH$	78°
$CH_3-CH(OH)-COOH$	18
$C_2H_5-CH(OH)-COOH$	44
$C_3H_7-CH(OH)-COOH$	31
$C_4H_9-CH(OH)-COOH$	61
$C_5H_{11}-CH(OH)-COOH$	59
$C_6H_{13}-CH(OH)-COOH$	69·5

Ketonsäuren.

	F.
$CH_3-CO-(CH_2)_2-COOH$	33°
$CH_3-CO-(CH_2)_3-COOH$	13
$CH_3-CO-(CH_2)_4-COOH$	41
$CH_3-CO-(CH_2)_5-COOH$	29·5

Normale Diamine.

	F.
$NH_2-(CH_2)_2-NH_2$	8·5°
$NH_2-(CH_2)_3-NH_2$	flüssig
$NH_2-(CH_2)_4-NH_2$	27°
$NH_2-(CH_2)_5-NH_2$	12
$NH_2-(CH_2)_6-NH_2$	42
$NH_2-(CH_2)_7-NH_2$	28
$NH_2-(CH_2)_8-NH_2$	51
$NH_2-(CH_2)_9-NH_2$	37
$NH_2-(CH_2)_{10}-NH_2$	61·5

Dicarbonsäuren.

	F.
$COOH-COOH$	189·5°
$COOH-CH_2-COOH$	132
$COOH-(CH_2)_2-COOH$	185
$COOH-(CH_2)_3-COOH$	97·5
$COOH-(CH_2)_4-COOH$	153
$COOH-(CH_2)_5-COOH$	105
$COOH-(CH_2)_6-COOH$	140
$COOH-(CH_2)_7-COOH$	117
$COOH-(CH_2)_8-COOH$	133
$COOH-(CH_2)_9-COOH$	90·5
$COOH-(CH_2)_{10}-COOH$	125
$COOH-(CH_2)_{11}-COOH$	114
$COOH-(CH_2)_{12}-COOH$	123

Laktame.

	F.
γ-Butyrolaktam	25°
δ-Valerolaktam	39·5
ε-Kaprolaktam	69
ζ-Heptolaktam	25

δ-Valerolaktame.

	F.
δ-Valerolaktam	39·5°
Methyl-δ-valerolaktam	55
Äthyl-δ-valerolaktam	68
Propyl-δ-valerolaktam	59

Acylfenchylamine[1].

	F.
Formylfenchylamin	114°
Azetylfenchylamin	99
Propionylfenchylamin	123
Butyrylfenchylamin	77·5

Dicyanide.

	F.
$CN-CH_2\,CN$	+ 30°
$CN-(CH_2)_2CN$	+ 54·5
$CN-(CH_2)_3CN$	− 29
$CN-(CH_2)_4CN$	+ 1

Dicarbonsäureester.

	F.
$COOC_2H_5-COOC_2H_5$ (vertikal verbunden)	− 41°
$CH_2<{COOC_2H_5 \atop COOC_2H_5}$	− 49·8
$CH_2-COOC_2H_5$ / $CH_2-COOC_2H_5$ (vertikal verbunden)	− 20·8

Dicarbonsäureanhydride.

	F.
$(CH_2)_2<{CO \atop CO}>O$	120°
$(CH_2)_3<{CO \atop CO}>O$	56·5
$(CH_2)_4<{CO \atop CO}>O$	98
$(CH_2)_5<{CO \atop CO}>O$	55
$(CH_2)_6<{CO \atop CO}>O$	63
$(CH_2)_7<{CO \atop CO}>O$	55
$(CH_2)_8<{CO \atop CO}>O$	74·5

[1]) Binz, Wied. Ann. **276,** 315.

Alkylmalonsäuren.

	F.	Δ
$CH_3-CH(COOH)_2$	120°	
		— 8·5
$C_2H_5-CH(COOH)_2$	111·5	
		— 18
$C_3H_7-CH(COOH)_2$	93·5	
		+ 5
$C_4H_9-CH(COOH)_2$	98·5	
		— 16·5
$C_5H_{11}-CH(COOH)_2$	82	

Alkylbernsteinsäuren.

	F.	Δ
$CH_3-CH<\begin{matrix}CH_2COOH\\COOH\end{matrix}$	112°	
		— 14
$C_2H_5-CH<\begin{matrix}CH_2COOH\\COOH\end{matrix}$	98	
		— 7
$C_3H_7-CH<\begin{matrix}CH_2COOH\\COOH\end{matrix}$	91	
		— 10
$C_4H_9-CH<\begin{matrix}CH_2COOH\\COOH\end{matrix}$	81	

Schon in einigen der eben angeführten Tabellen hat sich das Oscilleren deutlich erst in den Differenzen gezeigt, eine Erscheinung, die weit häufiger auftritt als das Auf- und Niedersteigen der Werte selbst. Ja es kann vorkommen, dass man die Regelmässigkeit erst in den zweiten Differenzen suchen muss, wo man ihr dann freilich nur bei langen Reihen und sehr gesicherten Zahlen einen Wert zuschreiben darf.

Siedepunkte.

Hier variieren die Werte nur selten so stark, dass der folgende unter dem vorangehenden steht. Dagegen sind regelmässige Schwankungen in den Differenzen häufig.

Normale Paraffine.

	Kp.	Δ_1	Δ_2
C_3H_8	— 45°		
		46	
C_4H_{10}	+ 1		— 9
		37	
C_5H_{12}	38		— 4
		33	
C_6H_{14}	71		— 5·6
		27·4	
C_7H_{16}	98·4		— 0·3
		27·1	
C_8H_{18}	125·5		— 3·1
		24	
C_9H_{20}	149·5		— 0·5
		23·5	
$C_{10}H_{22}$	173		— 2
		21·5	
$C_{11}H_{24}$	194·5		— 2
		19·5	
$C_{12}H_{26}$	214		+ 0·5
		20	
$C_{13}H_{28}$	234		— 1·5
		18·5	
$C_{14}H_{30}$	252·5		— 0·5
		18	
$C_{15}H_{32}$	270·5		— 1
		17	
$C_{16}H_{34}$	287·5		— 1·5
		15·5	
$C_{17}H_{36}$	303		— 1·5
		14	
$C_{18}H_{38}$	317		— 1
		13	
$C_{19}H_{40}$	330		

Paraffine aus Petroleum.

	Kp.	Δ
C_6H_{14}	68°	
		25
C_7H_{16}	93	
		24
C_8H_{18}	117	
		20
C_9H_{20}	137	
		23
$C_{10}H_{22}$	160	
		21
$C_{11}H_{24}$	181	
		18
$C_{12}H_{26}$	199	
		20
$C_{13}H_{28}$	219	
		19
$C_{14}H_{30}$	238	
		22
$C_{15}H_{32}$	260	
		20
$C_{16}H_{34}$	280	

Olefine.

	Kp.	Δ
C_4H_8	— 5°	
		44
C_5H_{10}	+ 39	
		28
C_6H_{12}	67	
		30·5
C_7H_{14}	97·5	
		25
C_8H_{16}	122·5	

Alkylbromide.

	Kp.	Δ_1	Δ_2
$CH_3\ Br$	4.5°	33.9	
$C_2H_5\ Br$	38.4	32.6	— 1.3
$C_3H_7\ Br$	71	29.4	— 3.2
$C_4H_9\ Br$	100.4	28.6	— 0.8
$C_5H_{11}Br$	129	27	— 1.6
$C_6H_{13}Br$	156	21.5	— 5.5
$C_7H_{15}Br$	178.5	22.5	+ 1.0
$C_8H_{17}Br$	201		

Alkyljodide.

	Kp.	Δ_1	Δ_2
$CH_3\ J$	42.6°	29.7	
$C_2H_5\ J$	72.3	30.1	+ 0.4
$C_3H_7\ J$	102.4	27.9	— 2.2
$C_4H_9\ J$	130.3	25.9	— 2.0
$C_5H_{11}J$	156.2	25.2	— 0.7
$C_6H_{13}J$	181.4	22.4	— 2.8
$C_7H_{15}J$	203.8	21.7	— 0.7
$C_8H_{17}J$	225.5		

Primäre Amine.

	Kp.	Δ_1	Δ_2
$CH_3\ NH_2$	— 6°	25.5	
$C_2H_5\ NH_2$	+ 19.5	30.0	+ 4.5
$C_3H_7\ NH_2$	49.5	28.3	— 1.7
$C_4H_9\ NH_2$	77.8	26.2	— 2.1
$C_5H_{11}NH_2$	104	24.0	— 2.2
$C_6H_{13}NH_2$	128	25	+ 1
$C_7H_{15}NH_2$	153	24	— 1
$C_8H_{17}NH_2$	177		

Sekundäre Amine.

	Kp.	Δ
$CH_3-NH-CH_3$	7.2°	48.3
$C_2H_5-NH-C_2H_5$	55.5	54.4
$C_3H_7-NH-C_3H_7$	109.9	50.1
$C_4H_9-NH-C_4H_9$	160	

Sekundäre Methylalkylamine.

	Kp.	Δ
$CH_3-NH-CH_3$	7.5°	27.3
$CH_3-NH-C_2H_5$	34.5	28.5
$CH_3-NH-C_3H_7$	63	28
$CH_3-NH-C_4H_9$	91	

Senföle.

	Kp.	Δ
$CH_3\ -CSN$	119°	13
$C_2H_5\ -CSN$	132	21
$C_3H_7\ -CSN$	153	14
$C_4H_9\ -CSN$	167	26.4
$C_5H_{11}-CSN$	193.4	18.6
$C_6H_{13}-CSN$	212	26
$C_7H_{15}-CSN$	238	

Primäre Alkohole.

	Kp.	Δ_1	Δ_2
$CH_3\ -OH$	67°	11.3	
$C_2H_5\ -OH$	78.3	19.1	+ 7.8
$C_3H_7\ -OH$	97.4	20.1	1
$C_4H_9\ -OH$	117.5	19.5	— 0.6
$C_5H_{11}\ -OH$	137	20.2	+ 0.7
$C_6H_{13}\ -OH$	157.2	18.3	— 1.9
$C_7H_{15}\ -OH$	175.5	20	+ 1.7
$C_8H_{17}\ -OH$	195.5	18	— 2
$C_9H_{19}\ -OH$	213.5	17.5	— 0.5
$C_{10}H_{21}-OH$	231		

Sekundäre Methylalkylcarbinole.

	Kp.	Δ
$CH_3-CH(OH)-CH_3$	82.8	16.2
$CH_3-CH(OH)-C_2H_5$	99	19.5
$CH_3-CH(OH)-C_3H_7$	118.5	17.5
$CH_3-CH(OH)-C_4H_9$	136	28.5
$CH_3-CH(OH)-C_5H_{11}$	164.5	14.5
$CH_3-CH(OH)-C_6H_{13}$	179	

Merkaptane.

	Kp.	Δ
$CH_3\ -SH$	6°	30
C_2H_5-SH	36	32
C_3H_7-SH	68	30
C_4H_9-SH	98	

Oxyde.

	Kp.	Δ
$\begin{matrix}CH_2\\ \vert \\ CH_2\end{matrix}>O$	12.5°	37.5
$CH_2<{CH_2 \atop CH_2}>O$	50	7
$(CH_2)_2<{CH_2 \atop CH_2}>O$	57	25
$(CH_2)_3<{CH_2 \atop CH_2}>O$	82	

Imide.

	Kp.	Δ
$\begin{matrix}CH_2\\ \vert \\ CH_2\end{matrix}>NH$	55°	8
$CH_2<{CH_2 \atop CH_2}>NH$	63	24
$(CH_2)_2<{CH_2 \atop CH_2}>NH$	87	19
$(CH_2)_3<{CH_2 \atop CH_2}>NH$	106	

Aldehyde.

	Kp.	Δ
CH_3-CHO	20·8°	
C_2H_5-CHO	48·8	28·0
C_3H_7-CHO	74	25·2
C_4H_9-CHO	102	28
$C_5H_{11}-CHO$	128	26
$C_6H_{13}-CHO$	155	27

Glykole.

	Kp.
$HO-(CH_2)_2-OH$	197·5°
$HO-(CH_2)_3-OH$	216
$HO-(CH_2)_4-OH$	202·5
$HO-(CH_2)_5-OH$	260
$HO-(CH_2)_6-OH$	242·5

Methylalkylketone.

	Kp.	Δ
$CH_3-CO-CH_3$	56·5°	
$CH_3-CO-C_2H_5$	80·6	24·1
$CH_3-CO-C_3H_7$	102	21·4
$CH_3-CO-C_4H_9$	127	25
$CH_3-CO-C_5H_{11}$	151·5	24·5
$CH_3-CO-C_6H_{13}$	172	20·5
$CH_3-CO-C_7H_{15}$	193	21
$CH_3-CO-C_8H_{17}$	211	18
$CH_3-CO-C_9H_{19}$	224	13
$CH_3-CO-C_{10}H_{21}$	246·5	22·5
$CH_3-CO-C_{11}H_{23}$	263	16·5

	Kp. 100 mm	Δ
$CH_3-CO-C_{12}H_{25}$	207°	
$CH_3-CO-C_{13}H_{27}$	224	17
$CH_3-CO-C_{14}H_{29}$	231	7
$CH_3-CO-C_{15}H_{31}$	244	13
$CH_3-CO-C_{16}H_{33}$	252	8
$CH_3-CO-C_{17}H_{35}$	265	13

Fettsäuren.

	Kp.	Δ
$H-COOH$	100·8°	
CH_3-COOH	118·1	17·3
C_2H_5-COOH	140·7	22·6
C_3H_7-COOH	162·3	21·6
C_4H_9-COOH	185·4	23·1
$C_5H_{11}-COOH$	205	19·6
$C_6H_{13}-COOH$	223·5	17·5
$C_7H_{15}-COOH$	237	13·5
$C_8H_{17}-COOH$	254	17
$C_9H_{19}-COOH$	270	16

	Kp. 100 mm	Δ
$C_{10}H_{21}-COOH$	212·5°	
$C_{11}H_{23}-COOH$	225	12·5
$C_{12}H_{25}-COOH$	236	11
$C_{13}H_{27}-COOH$	220·5	— 15·5
$C_{14}H_{29}-COOH$	260	+ 39·5
$C_{15}H_{31}-COOH$	278·5	18·5
$C_{16}H_{33}-COOH$	280·5	2
$C_{17}H_{35}-COOH$	291	10·5

Säurechloride[1]).

	Kp.	Δ
CH_3-COCl	51°	
C_2H_5-COCl	79	28
C_3H_7-COCl	100	21
C_4H_9-COCl	128	28
$C_5H_{11}-COCl$	145	17
$C_6H_{13}-COCl$	174	29
$C_7H_{15}-COCl$	194	20
$C_8H_{17}-COCl$	220	26

Säureamide.

	Kp.
CH_3-CONH_2	222°
$C_2H_5-CONH_2$	213
$C_3H_7-CONH_2$	116
$C_4H_9-CONH_2$	—
$C_5H_{11}-CONH_2$	255
$C_6H_{13}-CONH_2$	254

Alkylbutyrolaktone.

	Kp.
$CH_2-CH_2-CH_2-O-CO$ (Ring)	206°
$CH_3-CH-CH_2-CH_2-O-CO$ (Ring)	201
$C_2H_5-CH-CH_2-CH_2-O-CO$ (Ring)	215

Methylpolymethylene.

	Kp.	Δ
$CH_3-CH<(CH_2)_2$ (Ring: CH_2, CH_2, CH_3-CH)	4°	
		36·5
$CH_3-CH-CH_2-CH_2-CH_2$ (Ring: CH_2-CH_2 / $CH_3-CH-CH_2$)	40·5	
		29·5
$CH_3-CH<(CH_2-CH_2)_2>CH_2$ (Ring: CH_2-CH_2 / $CH_3-CH-CH_2$ $>CH_2$)	70	
		33
Ring: $CH_2-CH_2-CH_2$ / $CH_3-CH-CH_2-CH_2$	103	

[1]) Henry, Bull. Ac. Roy. de Belg. 1899, 63.

Fettsäureester nach Gartenmeister.

Lieb. Ann. **233**, 264.

	CH_3	Δ	C_2H_5	Δ	C_3H_7	Δ	C_4H_9	Δ	C_5H_{11}	Δ	C_6H_{13}	Δ	C_7H_{15}	Δ	C_8H_{17}
$H-COO-$	32·5	22·5	55·0	26·0	81·0	25·9	106·9	23·5	130·4	23·2	153·6	23·1	176·7	21·4	198·1
Δ	24·8		22·5		20·8		17·6		17·2		15·6		14·6		11·9
CH_3-COO-	57·3	20·2	77·5	24·3	101·8	22·7	124·5	23·1	147·6	21·6	169·2	22·1	191·3	18·7	210·0
Δ	22·2		21·3		20·8		20·9						16·7		16·4
C_2H_5-COO	79·5	19·3	98·8	23·8	122·6	22·8	145·4						208·0	18·4	226·4
Δ	22·8		22·1		20·6		20·3						17·2		15·8
C_3H_7-COO-	102·3	18·6	120·9	22·3	143·2	22·5	165·7	19·1	184·8	20·3	205·1	20·1	225·2	17·0	242·2
Δ	25·0		23·8		24·3		20·1		18·9		18·7		18·4		18·0
C_4H_9-COO-	127·3	17·4	144·7	22·8	167·5	18·3	185·8	17·9	203·7	20·1	223·8	19·8	243·6	16·6	260·2
Δ	22·3		21·9		18·0		18·5						15·8		15·0
$C_5H_{11}-COO-$	149·6	17·0	166·6	18·9	185·5	18·8	204·3						259·4	15·8	275·2
Δ	22·5		20·5		20·9		20·8						15·2		15·2
$C_6H_{13}-COO-$	172·1	15·0	187·1	19·3	206·4	18·7	225·1						274·6	15·8	290·4
Δ	20·8		18·7		18·3		15·4						15·2		15·5
$C_7H_{15}-COO-$	192·9	12·9	205·8	18·9	224·7	15·8	240·5						289·8	16·1	305·9

Polymethylencarbonsäuren.

	Kp.	Δ
$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_2}>CH-COOH$	183°	
		11
$CH_2-CH-COOH$ / CH_2-CH_2 (Ring)	194	
		20
$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2-CH_2}{CH_2-CH_2}>CH-COOH$	214	
		18
$CH_2-CH_2-CH-COOH$ / $CH_2-CH_2-CH_2$ (Ring)	232	

Alkylbenzole.

	Kp.	Δ
C_6H_5-H	80·4°	
		29·9
$C_6H_5-CH_3$	110·3	
		23·7
$C_6H_5-C_2H_5$	134	
		24·5
$C_6H_5-C_3H_7$	158·5	
		21·5
$C_6H_5-C_4H_9$	180	
		21·5
$C_6H_5-C_5H_{11}$	201·5	

Phenylalkylketone.

	Kp.	Δ
$C_6H_5-CO-CH_3$	202°	
		16
$C_6H_5-CO-C_2H_5$	218	
		3
$C_6H_5-CO-C_3H_7$	221	
		17
$C_6H_5-CO-C_4H_9$	238	

Phenoläther.

	Kp.	Δ
$C_6H_5-OCH_3$	154·3°	
		16·0
$C_6H_5-OC_2H_5$	170·3	
		20·2
$C_6H_5-OC_3H_7$	190·5	
		19·8
$C_6H_5-OC_4H_9$	210·3	

o-Kresoläther.

	Kp.	Δ
$o\text{-}C_7H_7-OCH_3$	171·3°	
		13·5
$o\text{-}C_7H_7-OC_2H_5$	184·8	
		19·3
$o\text{-}C_7H_7-OC_3H_7$	204·1	
		18·9
$o\text{-}C_7H_7-OC_4H_9$	223·0	

m-Kresoläther.

	Kp.	Δ
$m\text{-}C_7H_7-OCH_3$	177·2°	
		14·8
$m\text{-}C_7H_7-OC_2H_5$	192·0	
		18·6
$m\text{-}C_7H_7-OC_3H_7$	210·6	
		18·6
$m\text{-}C_7H_7-OC_4H_9$	229·2	

p-Kresoläther.

	Kp.	Δ
$p\text{-}C_7H_7-OCH_3$	175·0°	
		14·9
$p\text{-}C_7H_7-OC_2H_5$	189·9	
		20·5
$p\text{-}C_7H_7-OC_3H_7$	210·4	
		19·1
$p\text{-}C_7H_7-OC_4H_9$	229·5	

Die bei den Siedepunkten nicht selten vorkommenden Abweichungen von der Regel dürften wohl zum guten Teile auf die Verschiedenheit der Versuchsbedingungen zurückzuführen sein, unter denen diese Konstanten von verschiedenen Autoren mit verschiedener Genauigkeit bestimmt worden sind.

Dichten und Molekularvolumina.

Auf diesem Gebiete weichen die Angaben der einzelnen Autoren so stark voneinander ab, dass es zweckmässiger erschien, die Auswahl der Zahlen nicht selbst zu treffen, sondern sich auf die ausführliche Zusammenstellung der wahrscheinlichsten Werte zu stützen, die W. Lossen[1]) publiziert hat. Dieser Zusammenstellung sind in neuer Anordnung die Werte der folgenden Tabellen entnommen.

Paraffine.

	M. V.	Δ_1	Δ_2
C_4H_{10}	96·5		
C_5H_{12}	117·2	20·7	
C_6H_{14}	139·8	22·6	1·9
C_7H_{16}	162·5	22·7	0·1
C_8H_{18}	186·3	23 8	1·1

Olefine.

	M. V.	Δ_1	Δ_2
C_4H_8	89·9		
C_5H_{10}	110·2	20·3	
C_6H_{12}	131·3	21·1	0·8
C_7H_{14}	154·1	22·8	1·7
C_8H_{16}	177·2	23·1	0·3

Alkylbromide.

	M. V.	Δ
$CH_3\ Br$	55·7	
$C_2H_5\ Br$	77·5	21·8
$C_3H_7\ Br$	97·0	19·5
$C_4H_9\ Br$	118·6	21·6
$C_5H_{11}Br$	141·2	22·6
$C_6H_{13}Br$	162·8	21·6

Primäre Alkohole.

	M. V.	Δ_1	Δ_2
CH_3-OH	42·6		
C_2H_5-OH	62·3	19·7	
C_3H_7-OH	81·3	19·0	— 0·7
C_4H_9-OH	101·8	20·5	+ 1·5
$C_5H_{11}-OH$	123·4	21·6	1·1
$C_6H_{13}-OH$	146·0	22·6	1·0
$C_7H_{15}-OH$	167·9	21·9	— 0·7
$C_8H_{17}-OH$	190·3	22·4	+ 0·5

Bernsteinsäureäthylalkylester.

	M. V.	Δ
$CH_2-COOC_2H_5$ / $CH_2-COOCH_3$	184·6	
$CH_2-COOC_2H_5$ / $CH_2-COOC_2H_5$	209·4	24·8
$CH_2-COOC_2H_5$ / $CH_2-COOC_3H_7$	230·2	20·8
$CH_2-COOC_2H_5$ / $CH_2-COOC_4H_9$	255·9	25·7

Benzolkohlenwasserstoffe.

	M. V.	Δ
C_6H_5-H	95·7	
$C_6H_5-CH_3$	118·0	22·3
$C_6H_5-C_2H_5$	138·7	20·7
$C_6H_5-C_3H_7$	161·8	23·1

[1]) Lieb. Ann. **254**, 53.

Äther der normalen Alkohole.

	CH_3	Δ	C_2H_5	Δ	C_3H_7	Δ	C_4H_9	C_7H_{15}	Δ	C_8H_{17}
CH_3-O-	—	—	84·0	21·1	105·1	22·1	127·2	194·6	25·2	219·8
C_2H_5-O-	84·0	22·1	106·1	21·4	127·5	22·5	150·0	221·6	24·2	245·8
C_3H_7-O-	105·1	22·4	127·5	23·4	150·9	23·5	174·4	245·6	26·8	272·4
C_4H_9-O-	127·2	22·8	150·0	24·4	174·4	23·2	197·6	271·3	24·4	295·7
$C_7H_{15}-O-$	194·6	27·0	221·6	24·0	245·6	25·7	271·3	352·7	24·1	376·8
$C_8H_{17}-O-$	219·8	26·0	245·8	26·6	272·4	23·3	295·7	376·8	26·8	403·6

Fettsäuren und ihre Ester.

	H	Δ	CH_3	Δ	C_2H_5	Δ	C_3H_7	Δ	C_4H_9	Δ	C_5H_{11}	Δ	C_6H_{13}	Δ	C_7H_{15}	Δ	C_8H_{17}
$H-COO-$	41·2	21·5	62·7	22·1	84·8	21·9	106·7	20·9	127·6	22·9	150·5	22·8	173·3	23·4	196·7	23·6	220·3
Δ	22·6		20·9		21·3		21·6		23·4		23·3		24·4		24·5		25·5
CH_3-COO-	63 8	19·8	83·6	22·5	106·1	22·2	128·3	22·7	151·0	22·8	173·8	23·9	197·7	23·5	221·2	24·6	245·8
Δ	22·0		21·0		21·6		21·8		22·2						25·8		24·7
C_2H_5-COO-	85·8	18·8	104·6	23·1	127·7	22·4	150·1	23·1	173·2						247·1	23·4	270·5
Δ	22·4		22·1		22·6		23·9		24·6						23·1		26·2
C_3H_7-COO-	108·2	18·5	126·7	23·6	150·3	23·7	174·0	23·8	197·8	24·5	222·3	24·1	246·4	23·8	270·2	26·5	296·7
Δ	21·7		22·4		24·1		23·8		24·3		23·5		25·6		27·2		25·9
C_4H_9-COO-	129·9	19·2	149·1	25·3	174·4	23·4	197·8	24·3	222·1	23·7	245·8	26·2	272·0	25·4	297·4	25·2	322 6
Δ	22·7		23·1		23·2		24·4		23·9						26·5		27·0
$C_5H_{11}-COO-$	152·6	19·6	172·2	25·4	197·6	24·6	222·2	23·8	246·0						323·9	25·7	349·6
Δ	21·6		24·0		24·5		24·3		25·3						27·0		26·6
$C_6H_{13}-COO-$	174·2	22·0	196·2	25·9	222·1	24·4	246·5	24·8	271·3						350·9	25·3	376·2
Δ	23·4		23·9		23·7		23·8		24·6						26·1		28·3
$C_7H_{15}-COO-$	197·6	22·5	220·1	25·7	245·8	24·5	270·3	25·6	295·9						377·0	27·5	404·5

Phenole und ihre Äther.

	H	Δ	CH_3	Δ	C_2H_5	Δ	C_3H_7	Δ	C_4H_9
C_6H_5-O-	101·8	23·4	125·2	23·5	148·7	23·3	172·0	23·3	195·3
$o-C_6H_4<^{O-}_{CH_3}$	121·5	24·6	146·1	24·8	170·9	24·1	195·0	23·4	218·4
$m-C_6H_4<^{O-}_{CH_3}$	123·2	24·3	147·5	24·5	172·0	24·2	196·2	24·3	220·5
$p-C_6H_4<^{O-}_{CH_3}$	123·5	24·2	147·7	24·4	172·1	23·9	196·0	24·8	220·8
$C_6H_3<$ [1]$-O-$, [3]$-CH_3$, [6]$-i-C_3H_7$	188·9	25·4	214·3	25·7	240·0	25·5	265·5	23·7	289·2

Weiter mögen einige Tabellen aus Horstmanns Zusammenstellung (Graham-Otto I, 3) hier Platz finden.

Diäthylester der Dicarbonsäuren.

	M. V. bei 0°	Δ
$C_2O_4(C_2H_5)_2$	132·1	
		16·2
$C_3H_2O_4(C_2H_5)_2$	148·3	
		15·5
$C_4H_4O_4(C_2H_5)_2$	163·8	
		16·0
$C_5H_6O_4(C_2H_5)_2$	179·8	

Alkyljodide.

	M. V. bei 0°	Δ
$CH_3\ J$	60·6	
		17·9
$C_2H_5\ J$	78·5	
		16·5
$C_3H_7\ J$	95·0	
		16·3
$C_4H_9\ J$	111·3	
		16·5
$C_5H_{11}\ J$	127·8	
		16·4
$C_6H_{13}\ J$	144·2	
		16·7
$C_7H_{15}\ J$	160·9	
		15·9
$C_8H_{17}\ J$	176·8	
		17·3
$C_9H_{19}\ J$	194·1	
		15·2
$C_{10}H_{21}J$	209·3	

	M. V. bei den Siedepunkten	Δ_1	Δ_2
$CH_3\ J$	64·1		
		21·6	
$C_2H_5\ J$	85·7		— 0·5
		21·1	
$C_3H_7\ J$	106·8		+ 0·6
		21·7	
$C_4H_9\ J$	128·5		1
		22·7	
$C_5H_{11}J$	151·2		1·6
		24·3	
$C_6H_{13}J$	175·5		— 1·2
		23·1	
$C_7H_{15}J$	198·6		+ 0·5
		23·6	
$C_8H_{17}J$	222·2		

Endlich wären noch die Werte für die Dichten der aus Petroleum erhaltenen Paraffine anzuführen, die Bartoli[1]) bestimmt hat.

	D_0	Δ
C_6H_{14}	0·6950	
		0·0378
C_7H_{16}	0·7328	
		0·0135
C_8H_{18}	0·7463	
		0·0161
C_9H_{20}	0·7624	
		0·0087
$C_{10}H_{22}$	0·7711	
		0·0106
$C_{11}H_{24}$	0·7817	

	D_0	Δ
$C_{12}H_{26}$	0·7915	
		0·0098
$C_{13}H_{28}$	0·8017	
		0·0102
$C_{14}H_{30}$	0·8130	
		0·0113
$C_{15}H_{32}$	0·8224	
		0·0094
$C_{16}H_{34}$	0·8287	
		0·0063

Innere Reibung.

Hier sind Gartenmeisters[2]) Zahlen zu erwähnen, aus denen sich einige homologe Reihen zusammenstellen lassen, in welchen die erwähnten Regelmässigkeiten vorkommen.

[1]) Gazz. chim. **26**, 1. 466. [1]) Diese Zeitschr. **6**, 530 (1890).



Ameisensäureester.

	$\frac{z \times 10000}{m}$	Δ
$H-COOCH_3$	5·9	
$H-COOC_2H_5$	5·5	— 0·4
$H-COOC_3H_7$	6·5	+ 1·0
$H-COOC_4H_9$	6·9	0·4

Essigsäureester.

	$\frac{z \times 10000}{m}$
$CH_3-COOCH_3$	5·3
$CH_3-COOC_2H_5$	5·2
$CH_3-COOC_3H_7$	6·0

Fettsäureäthylester.

	$\frac{z \times 10000}{m}$
$H-COOC_2H_5$	5·5
$CH_3-COOC_2H_5$	5·2
$C_2H_5-COOC_2H_5$	5·4
$C_3H_7-COOC_2H_5$	5·9
$C_4H_9-COOC_2H_5$	5·6

Fettsäurepropylester.

	$\frac{z \times 10000}{m}$	Δ_1	Δ_2
$H-COOC_3H_7$	6·5		
$CH_3-COOC_3H_7$	6·0	— 0·5	
$C_2H_5-COOC_3H_7$	5·9	— 0·1	+ 0·4
$C_3H_7-COOC_3H_7$	6·5	+ 0·6	0·5
$C_4H_9-COOC_3H_7$	6·6	0·1	— 0·5

Ketone.

	$\frac{z \times 10000}{m}$
$(CH_3)_2=CO$	5·8
$(C_2H_5)_2=CO$	5·6
$(C_3H_7)_2=CO$	6·5

Methylalkylketone.

	$\frac{z \times 10000}{m}$
$CH_3-CO-CH_3$	5·8
$CH_3-CO-C_2H_5$	6·2
$CH_3-CO-C_3H_7$	5·9
$CH_3-CO-C_4H_9$	6·4

Methylalkylacetone.

	$\frac{z \times 10000}{m}$
$\frac{CH_3}{CH_3}>CH-CO-CH_3$	5·7
$\frac{CH_3}{C_2H_5}>CH-CO-CH_3$	5·9
$\frac{CH_3}{C_3H_7}>CH-CO-CH_3$	7·5

Hierher gehören auch die Bestimmungen der innern Reibung von Normallösungen der Fettsäure-Natriumsalze, die R. Reyher[1]) gemacht hat.

		Δ
$H-COONa$	1·2021	
$CH_3-COONa$	1·3954	0·1933
$C_2H_5-COONa$	1·5333	0·1379
$C_3H_7-COONa$	1·6739	0·1406

An dieser Stelle zu erwähnen wäre noch die Arbeit von W. Ramsay[2]) über die Konstante der Oberflächenenergie *f*. Ramsay gibt für die Essigsäureester folgende Werte an.

	f
$CH_3-COOCH_3$	3·07
$CH_3-COOC_2H_5$	3·26
$CH_3-COOC_3H_7$	3·22

[1]) Diese Zeitschr. **2**, 753 (1888).

[2]) Diese Zeitschr. **15**, 110 (1894).

Drehungsvermögen.

Amylester der Fettsäuren[1]).

	$[\alpha]_D$	Δ_1	Δ_2	$[M]_D$	Δ
$H\ -COOC_5H_{11}$	2·01°			2·33	
$CH_3\ -COOC_5H_{11}$	2·53	+ 0·52		3·29	0·96
$C_2H_5-COOC_5H_{11}$	2·77	0·24	— 0·28	3·99	0·70
$C_3H_7-COOC_5H_{11}$	2·69	— 0·08	— 0·32	4·25	0·26
$C_4H_9-COOC_5H_{11}$	2·52	— 0·17	— 0·09	4·33	0·08
$C_5H_{11}-COOC_5H_{11}$	2·40	— 0·12	+ 0·05	4·46	0·13
$C_6H_{13}-COOC_5H_{11}$	2·21	— 0·19	— 0·07	4·42	— 0·04
$C_7H_{15}-COOC_5H_{11}$	2·10	— 0·11	+ 0·08	4·49	+ 0·07
$C_8H_{17}-COOC_5H_{11}$	1·95	— 0·15	— 0·04	4·44	— 0·05

Valeriansäureester[2]).

	$[M]_D$	Δ_1	Δ_2
C_4H_9-COOH	13·91		
$C_4H_9-COOCH_3$	19·53	5·62	
$C_4H_9-COOC_2H_5$	17·47	— 2·06	— 7·68
$C_4H_9-COOC_3H_7$	16·82	— 0·65	+ 1·41
$C_4H_9-COOC_4H_9$	16·75	— 0·07	+ 0·58

Glycerinsäureester[3]).

	$[M]_D$	Δ
Methyl	— 5·76	
Äthyl	— 12·30	— 6·54
n-Propyl	— 19·15	— 6·85
n-Butyl	— 21·37	— 2·22

Diacetyläpfelsäureester.

	$[M]_D$ [4])	Δ	$[M]_D$ [5])	Δ
Methyl-	— 46·76		— 46·64°	
Äthyl-	— 52·25	— 5·49	— 52·43	— 5·79
n-Propyl-	— 59·40	— 7·15	— 58·96	— 6·33
n-Butyl-	— 63·01	— 3·61	— 57·38	+ 1·58

n-Acidyläpfelsäureäthylester[6]).

	$[M]_D^{20}$	Δ_1	Δ_2
Acetyl-	— 52·43		
Propionyl-	— 56·06	— 3·63	
n-Butyryl-	— 59·15	— 3·09	0·54
n-Valeryl-	— 58·56	+ 0·59	0·68
n-Caproyl-	— 58·46	0·10	— 0·49
n-Önanthyl-	— 58·27	0·19	+ 0·09
n-Caprylyl-	— 57·53	0·74	0·55
n-Pelargonyl-	— 57·17	0·36	— 0·48
n-Caprinyl-	— 57·14	0·03	— 0·33

Chlorbernsteinsäureester[7]).

	$[M]_D$
Dimethyl-	74·8
Diäthyl-	57·3
Dipropyl-	60·6
Dibutyl-	57·1
Diamyl-	63·1

---

1) Guye und Chavanne, Compt. rend. **120,** 452.
2) Guye und Chavanne, Compt. rend. **116,** 1454.
3) Frankland und MacGregor, Journ. Chem. Soc. **63,** 1415.
4) Walden, Diese Zeitschr. **7,** 245 (1891).
5) Anschütz und Reitter, Diese Zeitschr. **16,** 493 (1895).
6) H. Reitter, Diese Zeitschr. **36,** 129 (1901).
7) Walden, Diese Zeitschr. **17,** 245 (1895).

L-Acidylmenthylamine[1]) in $CHCl_3$. R-Acidylmenthylamine[1]).

	L: $[\alpha]_D$	L: $\varDelta$	R: $[\alpha]_D$	R: $\varDelta$
Formyl-	— 83·37°		54·03°	
Acetyl-	— 81·81	1·56	50·57	3·46
Propionyl-	— 76·53	5·28	45·14	5·43
Butyryl-	— 72·10	4·43	40·59	4·55

Acidylfenchylamine[2]) in $CHCl_3$.

	$[M]_D$	$\varDelta$
Formyl-	— 66·0	
Acetyl-	— 90·7	24·7
Propionyl-	— 110·9	20·2
Butyryl-	— 118·2	7·3

Bornylamine[3]).

	$[M]_D$ flüssig	$\varDelta$	$[M]_D$ in Benzol	$\varDelta$	$[M]_D$ in Alkohol	$\varDelta$
Bornylamin	—		87·3		70·7	
Methylbornylamin	161·6		160·1	72·8	135·3	64·6
Äthylbornylamin	168·3	6·7	163·4	3·3	136·4	1·1
n-Propylbornylamin	173·5	5·2	169·8	6·4	140·4	4·0
n-Butylbornylamin	170·7	— 2·8	167·8	— 2·0	135·4	— 5·0

Löslichkeit.

Dicarbonsäuren[4]).

bei	0°	15°	20°	35°	50°	65°
Oxalsäure	3·3	7·0	8·6	15·4	25·4	37·1
Malonsäure	61·1	70·2	73·5	82·6	92·6	102·3
Bernsteinsäure	2·79	4·9	5·8	10·6	18·0	28·1
Glutarsäure	42·9	58·7	63·9	79·7	95·7	111·8
Adipinsäure	—	1·4	—	—	—	—
Pimelinsäure	—	—	5·0	—	—	—
Suberinsäure	0·08	0·13	0·16	0·45	0·98	2·22
Acelainsäure	0·10	0·15	0·24	0·45	0·82	2·2
Sebazinsäure	0·004	—	0·10	0·16	0·22	0·42

Malonsäuren[4]).

bei	0°	15°	25°	50°
Malonsäure	61·1	70·2	76·3	92·6
Methylmalonsäure	44·3	58·5	67·9	91·5
Äthylmalonsäure	52·8	63·6	71·2	90·8
Propylmalonsäure	45·6	60·1	70·0	91·4

[1]) Binz, Lieb. Ann. **276**, 315.
[2]) Binz, Diese Zeitschr. **12**, 731 (1893).
[3]) M. O. Forster, Journ. Chem. Soc. **75**, 934.
[4]) F. Lamouroux, Compt. rend. **128**, 998.

Ca-Salze der Fettsäuren bei 100° [1]).

		Löslichkeit	Δ_1	Δ_2
Ca-Acetat	$+ 1 H_2O$	29·65		
			+ 18·79	
Ca-Propionat	$+ 1 H_2O$	48·44		— 51·38
			— 32·59	
Ca-Butyrat	$+ 1 H_2O$	15·85		+ 25·52
			— 7·07	
Ca-Valerat	$+ 1 H_2O$	8·78		+ 0·86
			— 6·21	
Ca-Capronat	$+ 1 H_2O$	2·57		+ 4·90
			— 1·31	
Ca-Heptoat	$+ 1 H_2O$	1·26		+ 0·55
			— 0·76	
Ca-Oktoat	$+ 1 H_2O$	0·50		+ 0·52
			— 0·24	
Ca-Nonoat	$+ 1 H_2O$	0·26		

Verbrennungswärmen.

Auf diesem Gebiete sind die besprochenen Regelmässigkeiten im Verhältnis zu dem grossen vorhandenen Zahlenmaterial nur selten nachzuweisen, da infolge der vielen Fehlerquellen die von verschiedenen Autoren gefundenen Werte zu stark voneinander abweichen, um nebeneinander gebraucht werden zu können, und anderseits nur wenige homologe Reihen von einigem Umfange von einem Forscher bearbeitet worden sind.

Paraffine [2]).

	Kal.	Δ
CH_4	191·1	
		148·4
C_2H_6	339·5	
		148·7
C_3H_8	488·2	
		147·9
C_4H_{10}	636·1	
		149·8
C_5H_{12}	785·9	

Allylmethylalkylcarbinole [3]).

	Kal.	Δ
$CH_3—C(C_3H_5)(CH_3)(OH)$	895·2	
		165·5
$C_2H_5—C(C_3H_5)(CH_3)(OH)$	1060·7	
		153·3
$n—C_3H_7—C(C_3H_5)(CH_3)(OH)$	1214·0	
		164·7
$n—C_4H_9—C(C_3H_5)(CH_3)(OH)$	1378·7	

Fettsäuren.

	I [4])		II [5])			
	Verbr.-W.	Δ	Verbr.-W. fest	Δ	Verbr.-W. flüssig	Δ
$H—COOH$	128·3		59·0		61·7	
		227·2		147·7		147·7
$CH_3—COOH$	355·5		206·7		209·4	
		141·7		157·3		158·0
$C_2H_5—COOH$	497·2		364·0		367·4	
		96·8		156·4		157·0
$C_3H_7—COOH$	594·0		520·4		524·4	
		69·4		156·8		157·4
$C_4H_9—COOH$	663·4		677·2		681·8	
		53·2				
$C_5H_{11}—COOH$	716·6					

---

[1]) Lumsden, Journ. Chem. Soc. **81**, 350.

[2]) J. H. van't Hoff, Vorlesungen **3**, 100.

[3]) P. Zuboff, Journ. der russ. physik.-chem. Ges. **35**, 815. — Chem. Centralblatt 1903, II, 1415.

[4]) F. Stohmann, Diese Zeitschr. **2**, 30 (1888).

[5]) F. Stohmann, Kleber, Langbein und Offenhauer, Journ. f. prakt. Chemie **49**, 99.



Fettsäureamide[1]).

		Δ
$H-CONH_2$	134·9	
CH_3-CONH_2	282·7	147·8
$C_2H_5-CONH_2$	439·8	157·1
$C_3H_7-CONH_2$	596·1	156·3

Fettsäureanilide[1]).

		Δ
$H-CONHC_6H_5$	861·4	
$CH_3-CONHC_6H_5$	1010·8	149·4
$C_2H_5-CONHC_6H_5$	1168·0	157·2
$C_3H_7-CONHC_6H_5$	1324·3	156·3

Dicarbonsäuren[2]).

		Δ
Oxalsäure	60·2	
Malonsäure	207·3	147·1
Bernsteinsäure	356·8	149·5
Glutarsäure	517·2	160·4
Adipinsäure	668·9	151·7
Pimelinsäure	829·6	160·7
Korksäure	985·6	156·0
Acelainsäure	1141·3	155·7
Sebazinsäure	1296·8	155·5

Malonsäuren[2]).

		Δ
Malonsäure	207·3	
Methylmalonsäure	364·8	157·5
Äthylmalonsäure	517·9	153·1
Propylmalonsäue	675·0	157·1

Dissociationskonstanten.

Fettsäuren.

	K[3])	Δ	K[4])	Δ
$H-COOH$	0·0214		0·02140	
CH_3-COOH	0·00180		0·00180	
C_2H_5-COOH	0·00134	— 46	0·00134	— 46
C_3H_7-COOH	0·00149	+ 15	0·00152	+ 18
C_4H_9-COOH	0·00161	12	0·00150	— 2
$C_5H_{11}-COOH$	0·00145	— 16	0·00138	— 12
$C_6H_{13}-COOH$			0·00131	— 7
$C_7H_{15}-COOH$			0·00144	+ 13
$C_8H_{17}-COOH$			0·00112	— 32

α-Anilidofettsäuren[5]).

	K
$C_6H_5-NH-CH_2-COOH$	0·0038
$C_6H_5-NH-CH(CH_3)-COOH$	0·0022
$C_6H_5-NH-CH(C_2H_5)-COOH$	0·0031

α-Acetanilidofettsäuren[5]).

	K
$C_6H_5-N(CO-CH_3)-CH_2-COOH$	0·0260
$C_6H_5-N(CO-CH_3)-CH(CH_3)-COOH$	0·0125
$C_6H_5-N(CO-CH_3)-CH(C_2H_5)-COOH$	0·0109

---

[1]) F. Stohmann, Diese Zeitschr. **17,** 752 (1895).

[2]) F. Stohmann, Kleber, Langbein und Offenhauer, Journ. f. prakt. Chemie **40,** 128.

[3]) W. Ostwald, Diese Zeitschr. **3,** 171 (1889).

[4]) E. Franke, Diese Zeitschr. **16,** 463 (1895).

[5]) P. Walden, Diese Zeitschr. **10,** 638 (1892).

α-Bromfettsäuren[1]).

	K	Δ
$Br-CH_2-COOH$	0·138	0·030
$Br-CH(CH_3)-COOH$	0·108	0·002
$Br-CH(C_2H_5)-COOH$	0·106	

Dicarbonsäuren.

	K[2])	Δ	K[3])	Δ_1	Δ_2	Δ_3
Bernsteinsäure	0·00665	190	0·00652	181		
Glutarsäure	0·00475	104	0·00471	94	87	
Adipinsäure	0·00371	14	0·00377	55	39	— 48
Pimelinsäure	0·00357	46	0·00322	18	37	— 2
Korksäure	0·00311	15	0·00304	16	2	— 35
Acelainsäure	0·00296	62	0·00288	8	8	+ 6
Sebazinsäure	0·00234		0·00280			

Malonsäuren[4]).

	K	Δ
Malonsäure	0·163	— 77
Methylmalonsäure	0·086	+ 41
Äthylmalonsäure	0·127	— 15
Propylmalonsäure	0·112	— 9
Butylmalonsäure	0·103	

Bernsteinsäuren[4]).

	K
Bernsteinsäure	0·0068
Methylbernsteinsäure	0·0086
Äthylbernsteinsäure	0·0085
Propylbernsteinsäure	0·00886

Dimethylalkylbernsteinsäuren[4]).

	K
Trimethylbernsteinsäure	0·0307
Dimethyläthylbernsteinsäure	0·0556
Dimethylpropylbernsteinsäure	0·0551

Pimelinsäuren[5]).

	K
Pimelinsäure	0·00342
ω, ω-Dimethylpimelinsäure	0·00339
ω, ω-Diäthylpimelinsäure	0·00345
ω, ω-Dipropylpimelinsäure	0·0032

Primäre Basen[6]).

	K
CH_3-NH_2	0·050
$C_2H_5-NH_2$	0·056
$C_3H_7-NH_2$	0·047
$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}>CH-NH_2$	0·053
$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}>CH-CH_2-NH_2$	0·031
$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}>CH-(CH_2)_2-NH_2$	0·050

Sekundäre Basen[6]).

	K
$(CH_3)_2NH$	0·074
$(C_2H_5)_2NH$	0·126
$(C_3H_7)_2NH$	0·102

---

[1]) P. Walden, Diese Zeitschr. **10**, 638 (1892).

[2]) W. Ostwald, Diese Zeitschr. **3**, 281 (1889) und Bethmann, Diese Zeitschrift **5**. 401 (1890).

[3]) Voermann, Dissertation Groningen 1904.

[4]) P. Walden, Diese Zeitschr. **8**, 452 (1891).

[5]) J. Walker, Journ. Amer. Soc. 1892, 696.

[6]) G. Bredig, Diese Zeitschr. **13**, 294 (1894).

Tertiäre Basen[1]).

	K
$(CH_3)_3N$	0·0074
$(C_2H_5)_3N$	0·064
$(C_3H_7)_3N$	0·055

Diamine[1]).

	K	Δ
Äthylendiamin	0·0085	
		0·0265
Trimethylendiamin	0·035	
		0·016
Tetramethylendiamin	0·051	
		0·022
Pentamethylendiamin	0·073	

Reaktionsgeschwindigkeiten.

Konstante der Esterverseifung[2]).

	CH_3	Δ	C_2H_5	Δ	C_3H_7
CH_3-COO-	0·001432	+ 49	0·001481	— 23	0·001458
Δ	+ 106		+ 99		+ 115
C_2H_5-COO-	0·001538	+ 52	0·001580	— 7	0·001573
Δ	— 782		— 674		— 790
C_3H_7-COO-	0·000856	+ 50	0·000906	— 23	0·000883

Verseifungsgeschwindigkeit der Äthylester[3]).

	K	Δ
$CH_3-COOC_2H_5$	0·0057	
		+ 4
$C_2H_5-COOC_2H_5$	0·0061	
		— 26
$C_3H_7-COOC_2H_5$	0·0035	
		— 23
$C_4H_9-COOC_2H_5$	0·0012	

Dicarbonsäureäthylester[4]).

	Verseifungs-geschwindigkeit	Δ	Dissociationskonstante des 1. H-Atoms	Δ	des 2. H-Atoms . 10^6
Malonsäureester	0·224		0·15580		1·0
		136		14915	
Bernsteinsäureester	0·088		0·00665		2·3
		15		192	
Glutarsäureester	0·073		0·00473		2·7
Pimelinsäureester	0·058		0·00323		2·6
		16		24	
Korksäureester	0·042		0·00299		2·5
		5		46	
Acelainsäureester	0·037		0·00253		2·7
		0		15	
Sebazinsäureester	0·037		0·00238		2·6

Malonsäureester[4]).

	Verseifungsgeschwindigkeit K
Malonsäure-	0·156
Methylmalon-	0·106
Äthylmalon-	0·133
Propylmalon-	0·123

---

[1]) G. Bredig, Diese Zeitschr. **13,** 294 (1894).

[2]) A. de Hemptinne, Diese Zeitschr. **13,** 563 (1894).

[3]) Löwenherz, Diese Zeitschr. **15,** 396 (1894).

[4]) Hjelt, Ber. d. d. chem. Ges. **31,** 1844.

Primäre Amine + Allylbromid[1].

	Geschwindigkeits-konstante	Δ
$C_2H_5-NH_2$	3807	
$C_3H_7-NH_2$	3783	-24
$C_4H_9-NH_2$	3886	$+103$
$C_5H_{11}-NH_2$	3790	-96

Alkyljodide + $AgNO_3$[2].

	Geschwindigkeits-konstante	Δ
HC_3J	0·00170	
C_2H_5J	0·00440	$+270$
C_3H_7J	0·00225	-215
C_4H_9J	0·00150	-75

Tertiäre Amine + *p*-Diazobenzolsulfosäure[3].

	K_{20^0}	K_{25^0}
$(CH_3)_2N-C_6H_5$	0·00530	0·00860
$(C_2H_5)_2N-C_6H_5$	0·00096	0·00145
$(C_3H_7)_2N-C_6H_5$	0·00202	0·00365

Anfangsgeschwindigkeit bei Veresterung von Fettsäuren mit Isobutylalkohol[4].

		Δ
$H-COOH$	61·7	
CH_3-COOH	44·4	17·3
C_2H_5-COOH	41·2	3·2
C_3H_7-COOH	33·2	8·0

Verschiedene Konstanten.

Spezifische Wärme der Paraffine aus Petroleum bei konstantem Druck[5].

	C
C_6H_{14}	0·5042
C_7H_{16}	0·4842
C_8H_{18}	0·5111
C_9H_{20}	0·5015
$C_{10}H_{22}$	0·5058
$C_{11}H_{24}$	0·5032
$C_{12}H_{26}$	0·5065
$C_{13}H_{28}$	·0·4987
$C_{14}H_{30}$	0·4997
$C_{15}H_{32}$	0·4991
$C_{16}H_{34}$	0·4964

Bildungswärmen der Chlormethanderivate[6].

		Δ_1	Δ_2
CH_4	16·6		
CH_3Cl	19·2	$+2·6$	
CH_2Cl_2	31	11·8	$+9·2$
CH_3Cl_3	20·9	$-10·1$	$-21·9$
CCl_4	17·8	$-3·1$	$+7·0$

Dielektrizitätskonstanten.

Benzolkohlenwasserstoffe[7].

	c	Δ
C_6H_5-H	2·20	
$C_6H_5-CH_3$	2·37	$+0·17$
$C_6H_5-C_2H_5$	2·41	0·04
$C_6H_5-C_3H_7$	2·35	$-0·06$

Nitrile[8].

	c	Δ_1	Δ_2	Δ_3
$H-CN$	95			
CH_3-CN	36·4	58·6		
C_2H_5-CN	26·5	9·9	48·7	
C_3H_7-CN	20·3	6·2	3·7	54·0
C_4H_9-CN	17·4	2·9	3·3	0·4
$C_5H_{11}-CN$	15·5	1·9	1·0	2·3

---

[1] N. Menschutkin, Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 2775.
[2] Burke und Donnan, Journ. Chem. Soc. **85**, 556.
[3] H. Goldschmidt und H. Keller, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3534.
[4] N. Mentschutkin, Diese Zeitschr. **1**, 611 (1887).
[5] Bartoli und Stracciatti, Gazz. chim. **26**, 1. 472.
[6] van't Hoff, Vorlesungen III, 94.
[7] Nernst, Diese Zeitschr. **14**, 659 (1894).
[8] H. Schlund, Journ. Phys. Chem. **5**, 157.

Diffusionsgeschwindigkeiten der Fettsäuren in Agargallerte[1]).

		Δ
$H-COOH$	0·180	
CH_3-COOH	0·198	+ 0·018
C_2H_5-COOH	0·224	0·026
C_3H_7-COOH	0·214	— 0·010

Konstante des Einflusses der Fettsäuren auf die Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers in 0·5-norm. Lösung[2]).

	ϱ	Berechnete Konstante	Δ
$H-COOH$	0·332	0·066	
CH_3-COOH	0·1005	0·059	7
C_2H_5-COOH	0·0771	0·046	13
C_3H_7-COOH	0·0791	0·034	12

Wanderungsgeschwindigkeit der Anionen[3]).

		Δ_1	Δ_2
$H-COO-$	55·9		
CH_3COO-	43·1	12·8	
C_2H_5-COO-	39·0	4·1	8·7
C_3H_7-COO-	35·4	3·6	0·5
C_4H_9-COO-	33·5	1·9	1·7
$C_5H_{11}-COO-$	32·1	1·4	0·5

Da, wie es scheint, noch niemand daran gegangen ist, die im vorstehenden besprochenen Regelmässigkeiten zu erklären, so dürfte wohl ein Versuch, sie mit andern Tatsachen in Zusammenhang zu bringen, nicht als überflüssig gelten.

Das abwechselnde Steigen und Fallen der Werte oder ihrer Differenzen in homologen Reihen scheint mir nämlich für die Gültigkeit der Hypothese zu sprechen, die besagt, dass die heute als gleichwertig angesehenen Atome und Atomgruppen eine verschiedene Wertigkeit besässen. Diese Hypothese ist molekulartheoretisch am leichtesten ableitbar aus jener andern (von verschiedenen Autoren verfochtenen), die eine gleichmässige Verteilung der Affinität über die ganze Oberfläche der Atome verlangt.

Nimmt man an, dass der Wasserstoff nicht genau $^1/_4$ der Wertigkeit des Kohlenstoffs besitzt, sondern z. B. ein wenig mehr, so muss in der Methylgruppe $H-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-$, da drei Wasserstoffatome mehr als $^3/_4$ der Valenz des Kohlenstoffatoms verbrauchen, weniger als $^1/_4$ der Kohlen-

[1]) F. Voigtländer, Diese Zeitschr. **3**, 335 (1889).

[2]) Sv. Arrhenius, Diese Zeitschr. **4**, 247 (1889).

[3]) W. Ostwald, Diese Zeitschr. **2**, 847 (1888).

stoffvalenz übrig bleiben: Die Gruppe CH_3— muss also eine geringere Wertigkeit als H— haben.

Tritt nun eine solche wenigerwertige Gruppe CH_3— an Stelle eines Wasserstoffatoms in eine andere Methylgruppe ein, so wird sich im Äthyl $CH_3-\underset{H}{\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-$ neben zwei Wasserstoffatomen von höherer Wertigkeit als $^1/_4$ C eine Gruppe von minderer Wertigkeit befinden. Der übrigbleibende Rest an Valenz wird also jedenfalls grösser sein als in der CH_3-Gruppe, wo **drei** höherwertige Atome die Wertigkeit des Kohlenstoffs in Anspruch nehmen.

Führen wir nun die gegen Methyl höherwertige Äthylgruppe an Stelle eines Wasserstoffatoms in ein neues Methyl ein, so erhalten wir die Propylgruppe $C_2H_5-\underset{H}{\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-$, wo nun an Stelle der zwei Wasserstoffatome und des minderwertigen Methyls zwei Wasserstoffatome und das höherwertige Äthyl vom Kohlenstoff gebunden werden. Die Differenz an Wertigkeit, die zu weiterer Verwendung frei bleibt, wird hier also wieder kleiner sein als im Äthyl. Setzen wir dieses Vorgehen fort, so erhalten wir folgende Reihe, in der sich die Ungleichheitszeichen auf die Grösse der Wertigkeit der Gruppen beziehen.

$$H- > CH_3-,$$
$$CH_3- < CH_3-CH_2-,$$
$$CH_3-CH_2- > CH_3-CH_2-CH_2-,$$
$$CH_3-CH_2-CH_2- < CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-,$$
usw.

Für die meisten Fälle wird man freilich annehmen müssen, dass auch innerhalb der Gruppen ein gewisser Ausgleich stattfinde. Es werden also danach in der Methylgruppe die Wasserstoffatome ein wenig gelockert werden, bis sich ein in jedem speziellen Falle bestimmter Gleichgewichtszustand zwischen der am Kohlenstoff verfügbaren und der an Wasserstoff gebundenen Valenz eingestellt haben wird. Es ist klar, dass hierdurch eine Verringerung der Wertigkeitsunterschiede der Gruppen mit zunehmender Atomzahl herbeigeführt wird.

Wenn nun irgend eine physikalische oder chemische Eigenschaft in irgend einer Weise von der Wertigkeit der Gruppen abhängt, so muss nach der eben besprochenen Auffassung ein regelmässiges Oscillieren der Masszahlen dieser Eigenschaft in homologen Reihen eintreten.

Tritt freilich die Abhängigkeit einer Eigenschaft von der Wertigkeit nicht so in den Vordergrund, ist z. B. die Abhängigkeit von der Masse des Moleküls bei weitem vorherrschend, so werden sich die Schwankungen erst in den Differenzen zeigen oder gar in den Versuchsfehlern verschwinden.

Dass die erwähnte Hypothese ausser dem Vorteil, die Regelmässigkeiten homologer Reihen zu erklären, noch einige auffallende Konsequenzen hat, möchte ich heute nur kurz erwähnen.

Sie verlangt z. B. zwei Arten von Säuren. Bei der einen wäre das Wasserstoffatom an ein anderes Atom gebunden, das, durch hochwertige Gruppen sehr in Anspruch genommen, dem Wasserstoffatome nur einen geringen Valenzteil zuwenden könnte und es unter dem Einflusse dissociierender Kräfte leicht losliesse. Hierher könnte man z. B. die meisten Carbon- und Sulfosäuren und die sauren Imidoverbindungen zählen. Die Säuren dieser Art müssten dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetze gehorchen.

Eine andere Art von Säuren dagegen würde dann auftreten, wenn an einem Atome so viel Valenz unverwendet bliebe, dass es in wässeriger Lösung Wasser addierte und aus den gebildeten Hydraten Wasserstoffionen abspaltete. Säuren dieser Art könnten dem Verdünnungsgesetze nicht folgen.

Ähnliche Erwägungen lassen sich auch für die Basen anstellen und für beide Körperklassen näher begründen, was ich aber ebenso wie Betrachtungen über Molekularverbindungen und den Einfluss benachbarter Gruppen in der aliphatischen und aromatischen Reihe einer spätern Zeit aufbewahren will, in der sich vielleicht ein heuristischer Wert der Hypothese in bezug auf experimentelle Arbeit herausgestellt haben wird.

Nachtrag.

Während des Druckes der vorstehenden Abhandlung veröffentlichten Fr. Fichter und A. Pfister[1]) die Resultate ihrer Leitfähigkeitsmessungen an ungesättigten Säuren.

Die von ihnen ermittelten Dissociationskonstanten passen so gut zu den oben zusammengestellten Zahlen und den daraus gezogenen Schlüssen, dass ich es mir nicht versagen möchte, sie hier nachtragsweise zu reproduzieren.

[1]) Lieb. Ann. **334**, 201.



$CH_3-CH=CH-COOH$
$K = 0.00204$
$CH_2=CH-CH_2-COOH$
$K = 0.00383$

$CH_3-CH_2-CH=CH-COOH$
$K = 0.00148$
$CH_3-CH=CH-CH_2-COOH$
$K = 0.00335$
$CH_2=CH-CH_2-CH_2-COOH$
$K = 0.00209$

$CH_3-CH_2-CH_2-CH=CH-COOH$
$K = 0.00189$
$CH_3-CH_2-CH=CH-CH-COOH$
$K = 0.00264$
$CH_3-CH=CH-CH_2-CH_2-COOH$
$K = 0.00174$
$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$
$K = 0.00191$

$CH_3-CH_2-CH=C(CH_3)-COOH$
$K = 0.00097$
$CH_3-CH=CH-CH(CH_3)-COOH$
$K = 0.00299$
$CH_2=CH-CH_2-CH(CH_3)-COOH$
$K = 0.00216$

Man bemerkt an diesen Zahlenreihen erstens das Auf- und Niedergehen der Werte im Fortschritte der homologen Reihen, zweitens den mit der Entfernung von der Carboxylgruppe regelmässig ab- und zunehmenden Einfluss der Doppelbindung auf die Dissociation. Diese letzte Tatsache scheint mir gut im Einklange mit der oben dargelegten Hypothese zu sein.

Berlin, den 26. Juni 1904.



Beiträge zur Molekulargewichtsbestimmung an „festen Lösungen“.

Von

F. W. Küster.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(3. Mitteilung[1]).

Die isomorphen Mischungen von p-Dichlorbenzol mit p-Dibrombenzol und von s-Trichlorphenol mit s-Tribromphenol.

Nach der Dissertation von **Walter Würfel**[2]).

Wenn man die Erstarrungstemperaturen wechselnder Gemische von *p*-Dichlorbenzol und von *p*-Dibrombenzol bestimmt, so zeigt sich, dass bei steigendem Gehalt an der Dibromverbindung die Erstarrungstemperaturen in gesetzmässiger Weise vom Schmelzpunkt der reinen Dichlorverbindung bis zum Schmelzpunkt der reinen Dibromverbindung ansteigen. Die beiden Stoffe bilden also, aus gemeinsamer Schmelze erstarrend, eine vollständige isomorphe Mischungsreihe[3]). In der umstehenden Tabelle sind die fraglichen Versuchsergebnisse zusammengestellt.

Die Differenzen zwischen der beobachteten und der berechneten Schmelztemperatur sind bei den Mischungen mittlerer Zusammensetzung nicht unbeträchtlich, jedoch durchaus regelmässig verlaufend, wie namentlich die graphische Darstellung in umstehender Fig. 1 zeigt.

Aus dem Zurückbleiben der gefundenen Erstarrungstemperaturen gegen die berechneten ist zu schliessen, dass die Schmelzen nicht ganz homogen erstarren, dass also die beiden Stoffe nicht vollkommen isomorph sind. Hiermit in Übereinstimmung ist die Tatsache, dass die Temperatur in dem Masse fällt, wie der Erstarrungsprozess fortschreitet. Bei dem Versuche Nr. 11 war das Thermometer von 62·45° bis auf 60·85° gefallen, während etwa ein Drittel der Schmelze erstarrt war. Die Schmelze enthielt also in diesem Zeitpunkte etwa 64·4 Mol-%

[1]) Vergl. diese Zeitschr. **13**, 445—458 (1894) und **17**, 357—373 (1895).

[2]) Marburg a./L. 1896. [3]) cf. Diese Zeitschr. **8**, 577 ff. (1891).



Tabelle 1.

Erstarrungstemperaturen gemischter Schmelzen von *p*-Dichlorbenzol und *p*-Dibrombenzol.

Nr.	Angewendet g		Mol.-%	Erstarrungstemperaturen		
	$C_6H_4Cl_2$	$C_6H_4Br_2$	$C_6H_4Cl_2$	beob.	ber.	ber.—beob.
1.	12·956	—	100·00	52·69	52·69	0·00
2.	12·956	0·794	96·52	52·65	53·86	1·21
3.	12·956	1·317	94·04	52·83	54·69	1·86
4.	12·956	2·560	88·04	53·46	56·38	2·92
5.	12·956	3·901	84·25	54·29	57·99	3·70
6.	12·956	5·515	79·05	55·52	59·76	4·24
7.	12·956	6·603	75·91	56·52	60·80	4·28
8.	12·956	8·339	71·39	58·11	62·33	4·22
9.	12·956	11·347	64·71	60·70	64·57	3·87
10.	12·956	15·148	57·87	63·55	66·88	3·33
11.	20·141	19·641	61·01	62·45	65·82	3·37
12.	14·267	19·641	53·21	65·72	68·45	2·73
13.	10·799	19·641	46·18	68·69	70·81	2·12
14.	7·881	19·641	38·58	71·90	73·37	1·47
15.	5·867	19·641	31·86	74·69	75·64	0·95
16.	4·071	19·641	24·50	77·62	78·12	0·50
17.	2·741	19·641	17·89	80·03	80·34	0·31
18.	1·692	19·641	11·88	82·24	82·37	0·13
19.	0·800	19·641	5·99	84·30	84·35	0·05
20.	—	19·641	0·00	86·37	86·37	0·00

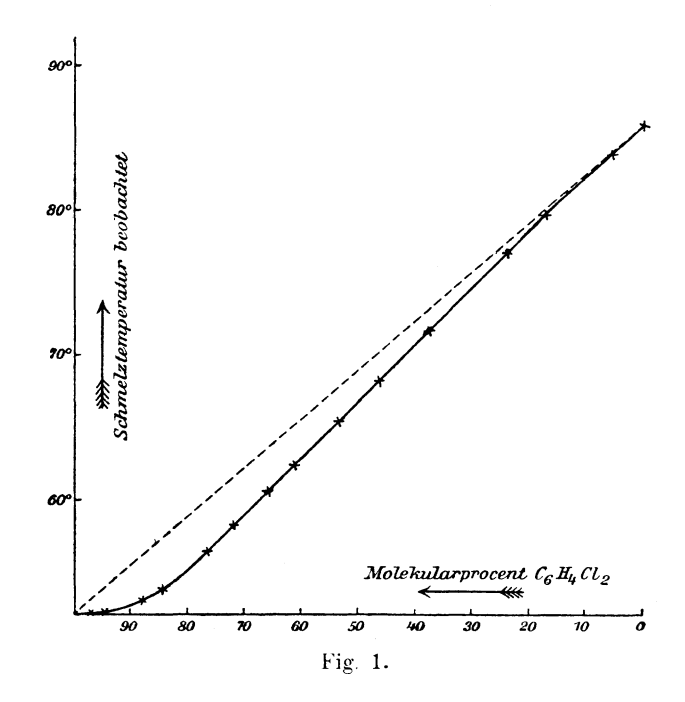


Fig. 1.

p-Dichlorbenzol, während sie anfangs deren nur 61·0 enthielt. Die Entmischung ist hiernach keine allzustarke, so dass das System *p*-Dichlorbenzol—*p*-Dibrombenzol für vorliegenden Zweck wohl brauchbar ist.

Um nun die Gleichgewichte von gemischten Lösungen dieser beiden Stoffe mit ihren isomorphen Mischungen verschiedener Zusammensetzung studieren zu können, musste zunächst eine Methode gefunden werden, Gemische beider Verbindungen bequem und sicher zu analysieren. Es wurde zunächst versucht, die bekannten, zwar genauen und zuverlässigen, dafür aber auch sehr mühsamen und zeitraubenden chemischen Methoden durch eine physikalische Methode zu ersetzen. Im Hinblick auf die oben mitgeteilten Resultate liegt der Gedanke nahe, die Kurve der Erstarrungstemperaturen für die Ermittlung der Zusammensetzung der gemischten Verbindungen zu benutzen. Da sich die Schmelztemperatur um etwa 0·3° ändert, wenn sich die Zusammensetzung um ein Mol-% verschiebt, so lag die Möglichkeit einer derartigen Analyse immerhin vor. Die Messung der Erstarrungstemperaturen im Beckmannschen Apparat erfordert die Anwendung zu grosser Substanzmengen. Die zur Bestimmung des Schmelzpunktes organischer Stoffe gewöhnlich angewendeten Methoden schienen anderseits nicht genau genug, da der Schmelzpunkt immerhin mit einer Unsicherheit von nur wenigen Hundertstelgraden bekannt sein musste. Nach einer ausführlichen Arbeit Landolts über den Gegenstand[1]) erschien eine solche Genauigkeit nicht erreichbar, da Landolt bei der Bestimmung des Schmelzpunktes einwandsfrei schmelzender Stoffe (z. B. Naphtalin) auch bei sorgfältiger Ausführung Differenzen bis zu 0·8° erhielt. Namentlich machte sich ein grosser Einfluss der Kapillarweite auf das Resultat bemerkbar. Es fiel uns jedoch auf, dass Landolt sehr rasch erhitzt hatte, denn er steigerte die Temperatur in der Minute um 2°, und Weite und Glasstärke der Kapillare müssen um so mehr ins Gewicht fallen, je schneller die Temperatur steigt, je stärker also das Temperaturgefälle aus der Umgebung der Kapillare bis in ihre Achse ist. Wir wiederholten deshalb die Landoltschen Versuche unter möglichster Vermeidung dieser Fehlerquelle mit ganz überraschenden Resultaten.

Die einseitig zugeschmolzenen Glaskapillaren mit nur sehr kleinen Substanzproben wurden neben dem Quecksilbergefäss eines in Zentigrade geteilten Beckmannschen Thermometers befestigt und in ein Becherglas mit etwa 400 ccm Schwefelsäure getaucht, die schon, der

[1]) Diese Zeitschr, **4**, 349—371 (1889).

Zeitersparnis halber, bis nahe zum Schmelzpunkt der Substanz erhitzt worden war. Das auf einer starken Asbestpappe stehende Becherglas wurde weiter mit einer Bunsenflamme erhitzt, die so reguliert war, dass die Temperatur der ständig stark gerührten Schwefelsäure in einer Minute um nur einen Dezigrad stieg, also 20 mal langsamer als bei Landolt. Man blickt dann so auf die Substanzprobe, dass schräg von hinten einfallendes Licht an der Innenwand der Kapillare Totalreflexion erleidet. Im Moment nun, wo die Schmelzung erfolgt, verschwindet an den Stellen, an welchen die entstehende Flüssigkeit die Glaswand berührt, die Erscheinung der Totalreflexion, was auch bei nicht besonders entwickelter Beobachtungsgabe gar nicht übersehen werden kann. Sowie diese sehr scharfe Erscheinung als präzises Anzeichen für das Schmelzen des Stoffs eintritt, liest man den Stand des Thermometers ab.

Eine ganze Anzahl von Versuchen, die mit den verschiedensten Kapillaren und zu verschiedenen Zeiten ausgeführt wurden, ergaben nun, dass es möglich ist, auf diesem Wege den Schmelzpunkt ganz unverändert schmelzender Substanzen, wie z. B. Naphtalin und Dichlorbenzol, bis auf wenige Zentigrade genau zu bestimmen, ja, die meisten Ablesungen weichen untereinander garnicht oder doch nur um einen Zentigrad (= 0·01°) ab.

Diese Genauigkeit wäre mehr als genügend gewesen, um die Zusammensetzung isomorpher Gemische von *p*-Dichlor- und *p*-Dibrombenzol unter Aufwendung minimalster Stoffmengen zu ermitteln. Leider aber machte sich eine andere Schwierigkeit geltend.

Wie bereits oben erwähnt, erstarren gemischte Schmelzen beider Stoffe nicht ganz homogen. Verschiedene Splitter ein und derselben, aus der Schmelze erstarrten Kristallmasse zeigen deshalb Abweichungen des Schmelzpunktes, welche um das Vielfache grösser sind, als die Fehlergrenze der Methode, so dass die Ermittlung der durchschnittlichen Zusammensetzung des Stoffs auf diesem Wege nicht gelingt.

Eine zweite Möglichkeit, das Ziel zu erreichen, war die Bestimmung des Siedepunktes der Schmelze. In dieser Richtung vorzunehmende Versuche waren schon deshalb von Interesse, weil noch keinerlei Beobachtungen über Siedepunkte solcher Flüssigkeitsgemische vorlagen, deren Komponenten im festen Zustande isomorphe Gemische bilden.

Die Siedetemperaturen lassen sich schon mit wenigen Grammen Substanz in kleinen Reagensgläschen bestimmen, wobei ohne weitere Vorsichtsmassregeln das Thermometer in die Flüssigkeit eintauchen darf, da sich Siedeverzüge nicht bemerkbar machen. Wenn man gleichmässig und nicht zu stark kocht, damit sich durch Mehrverdampfen

der Dichlorverbindung die Zusammensetzung der Probe nicht zu sehr ändert, so erhält man die Siedetemperatur ohne weiteres auf einen Dezigrad genau, was für den Zweck im Durchschnitt genügen würde, nicht aber für die dibromidärmern Gemische. Wenn aus diesem Grunde auch zu der zwar mühsamen, aber dafür ganz zuverlässigen chemischen Analyse gegriffen wurde, so sollen hier zunächst erst noch die Resultate der Siedepunktsbestimmungen an Schmelzen isomorpher Gemenge mitgeteilt werden.

Tabelle 2.

Siedetemperaturen gemischter Schmelzen von *p*-Dichlorbenzol und *p*-Dibrombenzol.

Nr.	Dibrombenzol Gew.-%	Dibrombenzol Mol-%	Siedetemperatur
1.	0·00	0·00	173·00°
2.	12·41	8·11	174·65
3.	26·37	18·24	178·55
4.	52·67	40·93	185·00
5.	73·78	63·67	195·15
6.	88·44	82·65	206·25
7.	100·00	100·00	217·45

Diese Resultate sind in beistehender Fig. 2 graphisch dargestellt. Wie zu erwarten, zeigt die Siedepunktskurve einen ganz ähnlichen Verlauf wie die Schmelzpunktskurve.

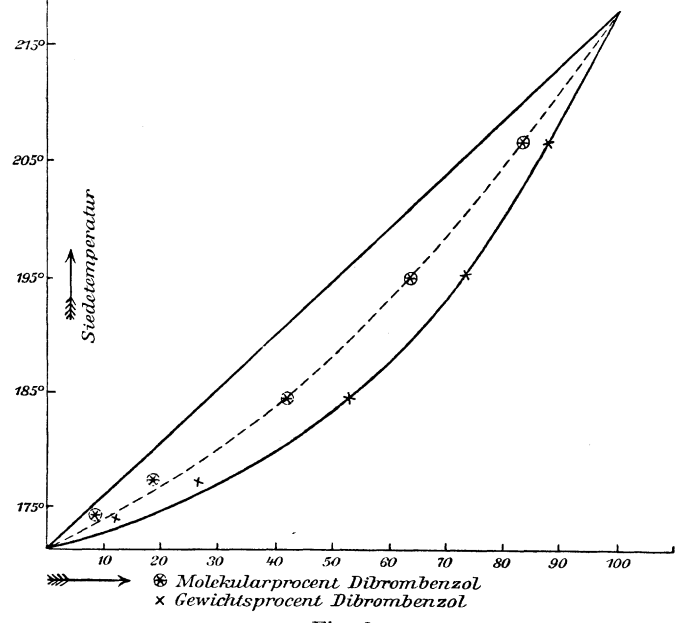


Fig. 2.

Die chemische Analyse der Mischungen von *p*-Dichlorbenzol und *p*-Dibrombenzol wurde in der Art ausgeführt, dass die noch feuchten Gemische nach nur angenäherter Wägung im Einschmelzrohr mit Salpetersäure und Silbernitrat nach Carius bei Temperaturen oberhalb 350° zersetzt wurden. Das entstandene Gemisch von Chlorsilber und Bromsilber wurde bei 135° im Xylolbade getrocknet, gewogen und nach der Überführung in Chlorsilber wieder gewogen. Aus den so erhaltenen Daten lässt sich in bekannter Weise die Zusammensetzung der analysierten isomorphen Mischung berechnen[1]). Die erreichte Genauigkeit beträgt bei Anwendung von 0·1—0·2 g 0·1—0·2 Mol-%, ist also mehr als genügend.

Die Versuche über die Löslichkeitsverhältnisse der isomorphen Gemische wurden mit je 5 g der möglichst fein gepulverten Mischung, 50 ccm Alkohol (absolut) und 5 ccm Wasser ausgeführt. Nachdem reichlich einen Tag lang im Thermostaten bei 25° geschüttelt worden war, wurden die Lösung und das Ungelöste möglichst schnell durch Filtrieren an der Saugpumpe getrennt, das Gelöste durch Zusatz von Wasser ebenfalls praktisch vollständig abgeschieden und an der Saugpumpe abfiltriert. Die Niederschläge wurden schnell zwischen Papier trocken gepresst und gewogen, darauf ihre prozentische Zusammensetzung durch die Analyse ermittelt. Das Volumen der isomorphen Mischungen wurde aus ihrem Gewicht, ihrer Zusammensetzung und den Volumengewichten der Komponenten in bekannter Weise berechnet, wobei für $p\text{-}C_6H_4Cl_2$ das Volumengewicht 1·467 und für $p\text{-}C_6H_4Br_2$ das Volumengewicht 2·220 angenommen wurde[2]). Als Volumen der alkoholischen Lösung wurde mit genügender Genauigkeit gesetzt das Volumen des Alkohols, plus dem Volumen des Wassers, plus dem Volumen des gelösten Stoffs. In der folgenden Tabelle sind die Versuchsergebnisse zusammengestellt.

Aus vorstehenden Zahlen wurden die Konzentrationen a, b, c und d der beiden Stoffe in den beiden Phasen berechnet. Die folgende Zusammenstellung enthält die Resultate dieser Rechnung, sowie die Verhältnisse $a:b$, $c:d$, $\sqrt{a}:b$ und $\sqrt{c}:d$. Um Nullen zu vermeiden, sind die Konzentrationen mit 100 multipliziert.

Wie man aus den Spalten $\frac{a}{b}$ und $\frac{c}{d}$ der Tabelle 4 sieht, ist weder die Verteilung des Dichlorbenzols, noch die des Dibrombenzols zwischen der festen und der flüssigen Phase eine Konstante. Wenn

[1]) Siehe Küster, Logarithm. Rechentafeln, S. 62 ff.

[2]) Siehe Ber. d. d. chem. Ges. **12**, 563. — Diese Zeitschr. **3**, 507 ff. (1889).



Tabelle 3.

Nr.	Angewendet		im Bodenkörper		Volumen des Boden-körpers	in der Lösung		Volumen der Lösung
	$C_6H_4Cl_2$	$C_6H_4Br_2$	$C_6H_4Cl_2$	$C_6H_4Br_2$		$C_6H_4Cl_2$	$C_6H_4Br_2$	
1.	5·000	0·000	0·450	0·000	0·306	4·550	0·000	58·10
2.	4·498	0·498	0·715	0·127	0·545	3·783	0·371	57·75
3.	3·998	0·993	0·567	0·294	0·519	3·431	0·699	57·65
4.	3·517	1·486	0·649	0·610	0·717	2·868	0·877	57·35
5.	3·004	2·005	0·667	1·032	0·920	2·337	0·973	57·03
6.	2·491	2·510	0·610	1·454	1·071	1·881	1·056	56·76
7.	2·007	3·008	0·462	1·787	1·120	1·545	1·221	56·60
8.	1·516	3·494	0·356	2·163	1·215	1·158	1·331	56·39
9.	1·008	4·009	0·266	(2·752)	1·421	0·732	(1·257)	56·07
10.	0·497	4·495	0·114	3·024	1·440	0·383	1·471	55·92
11.	0·000	4·997	0·000	3·400	1·532	0·000	1·600	55·72

Tabelle 4.

Nr.	Konzentration des $C_6H_4Cl_2$		Konzentration des $C_6H_4Br_2$		$\frac{a}{b}$	$\frac{c}{d}$	$\frac{\sqrt{a}}{b}$	$\frac{\sqrt{c}}{d}$
	im Bodenkörper a	in der Lösung b	im Bodenkörper c	in der Lösung d				
1.	146·7	8·56	0·00	0·00	17·1	—	1·42	—
2.	131·3	6·55	23·3	0·64	20·1	36·3	1·72	7·52
3.	109·3	5·95	56·7	1·21	18·4	46·7	1·76	6·20
4.	90·5	5·00	85·1	1·53	18·1	55·6	1·92	6·03
5.	72·5	4·10	112·3	1·71	17·7	65·8	2·08	6·21
6.	57·0	3·31	135·8	1·86	17·2	73·0	2·28	6·27
7.	41·3	2·73	159·5	2·16	15·1	74·0	2·35	5·86
8.	29·3	2·05	178·0	2·36	14·3	75·4	2·64	5·65
9.	19·2	1·31	198·2	2·24	14·7	88·4	3·35	6·27
10.	7·90	0·69	210·0	2·63	11·5	79·9	4·10	5·51
11.	0·00	0·00	222·0	2·87	—	77·3	—	5·19

man von den Zahlen der neunten Versuchsreihe, bei welcher ein Fehler untergelaufen zu sein scheint, absieht, so ergibt sich, dass für jeden der beiden Stoffe die Konzentration im Bodenkörper schneller ansteigt, als die Konzentration in der flüssigen Lösung. Für die beiden reinen Stoffe jedoch geht dieses Verhältnis wieder zurück. Anderseits nimmt das Verhältnis $\sqrt{a}:b$ mit steigendem Chlorgehalt der Mischung ständig ab, während das analoge Verhältnis $\sqrt{c}:d$ leidliche Konstanz zeigt. Will man auf die isomorphen Mischungen die für feste Lösungen geltenden Gesetze anwenden, so kommt man zu dem sehr widerspruchsvollen Resultate, dass die Molekeln der kristallisierten Verbindungen im Durchschnitt grösser als $C_6H_4Cl_2$, bzw. $C_6H_4Br_2$, aber kleiner als $(C_6H_4Cl_2)_2$, bzw. $(C_6H_4Br_2)_2$ sind, dass also Gemische von einfachen und doppelten Molekeln vorliegen, was mit den Vorstellungen über die Kristallstruktur als nicht wohl vereinbar angesehen werden wird. Zudem erscheinen

die Doppelmolekeln der Bromverbindung relativ zahlreicher, als die der Chlorverbindung.

Hierzu ist übrigens noch der Nachweis zu erbringen, dass die beiden Benzolderivate in Alkohollösung das einfache Molekulargewicht besitzen. Da beide Derivate sehr flüchtig sind, so liess sich erwarten, dass bei Anwendung des Siedeverfahrens durch Mitverflüchtigung der gelösten Stoffe Störungen auftreten würden, was in der Tat auch eintrat. Nichtsdestoweniger ergaben aber die Versuche die einfachen Formeln $C_6H_4Cl_2$ und $C_6H_4Br_2$. Die Versuche wurden im Beckmannschen Siedeapparat durchgeführt, und zwar bis zu sehr hohen Konzentrationen, bis die Lösung schliesslich etwa 65prozentig war.

In der Tabelle 5 sind die Versuchsergebnisse zusammengestellt. Als Lösungsmittel dienten 50 ccm Alkohol, abgemessen bei Zimmertemperatur.

Tabelle 5.

Nr.	$C_6H_4Cl_2$ g	Siedepunkts-erhöhung E	$E:g$	Volumen der Lösung V	$\frac{E}{g}\cdot\frac{V}{V_0}$
0.	0·00	0·000	—	53·57	—
1.	0·99	0·142	0·143	54·36	0·145
2.	2·00	0·274	0·137	55·19	0·141
3.	2·97	0·395	0·133	55·97	0·139
4.	5·01	0·639	0·128	57·63	0·137
5.	7·00	0·854	0·122	59·23	0·135
6.	10·01	1·164	0·116	61·67	0·134
7.	13·02	1·444	0·111	64·11	0·133
8.	16·02	1·695	0·106	66·53	0·131
9.	20·02	2·017	0·101	69·77	0·131
10.	24·92	2·362	0·095	73·74	0·130
11.	29·83	2·662	0·089	77·71	0·130
12.	39·82	3·162	0·079	85·80	0·127
13.	49·87	3·536	0·071	93·93	0·124
14.	65·38	4·040	0·062	106·48	0·123

Das Volumengewicht des Alkohols und das der konzentriertesten Lösung, bestehend aus 50 ccm Alkohol und 65·38 g *p*-Dichlorbenzol, wurden bei Siedetemperatur nach Beckmann[1]) bestimmt und zu 0·743, bzw. 0·988 gefunden. Bei Zimmertemperatur besass der Alkohol das Volumengewicht 0·796, das Gewicht der Lösung betrug demnach $50.0·796 + 65·38 = 105·18$ g. Da ihr Volumengewicht beim Kochpunkt 0·988 war, so beträgt ihr Volumen 106·5 ccm, das des Alkohols beim Kochpunkt 53·6 ccm. Für die gelösten 65·38 g Dichlorbenzol bleiben also gewissermassen $106·5 - 53·6 = 52·9$ ccm übrig, für 1 g dem-

[1]) Diese Zeitschr. **6,** 465 (1890).



nach 52·9 : 65·38 = 0·809 ccm. Mit Hilfe dieser Zahlen können die Volumina der Lösungen zwischenliegender Konzentration mit genügender Annäherung berechnet werden.

Der Ausdruck $\frac{E}{g} \cdot \frac{V}{V_0}$ zeigt nun eine sehr bemerkenswerte Konstanz, obwohl die Konzentration der Lösung von 0—64 % steigt. Diese Proportionalität zwischen Siedepunktserhöhung und Konzentration ist aber nur möglich, wenn dem gelösten Stoff in der Lösung und im Dampfraume gleiche Molekulargrösse zukommt[1]).

Berechnet man aber die Molekulargewichte direkt aus den beobachteten Siedepunktserhöhungen[2]) ohne Berücksichtigung des Mitverdampfens des gelösten Stoffs, so erhält man für die Versuche 1, 5, 9 und 14 die Molekulargewichte 207, 239, 289 und 471 anstatt 147, also schon bei starker Verdünnung viel zu grosse Werte, und zwar um so grösser, je konzentrierter die Lösungen werden. Dies ist nun aber nicht etwa so zu deuten, dass die Molekeln des Dichlorbenzols in den Lösungen komplex seien und mit steigender Konzentration immer komplexer würden, sondern es sind die Abweichungen eine Folge davon, dass das Dichlorbenzol beim Kochen der Lösung reichlich mit verdampft, worauf schon oben hingewiesen wurde. Das Dichlorbenzol hat demnach in der alkoholischen Lösung das einfache Molekulargewicht.

Drückt man die Zusammensetzung des Bodenkörpers aus in Mol-% *p*-Dichlorbenzol, so ergibt sich der folgende Zusammenhang zwischen Zusammensetzung und gelöster Menge beider Bestandteile:

Tabelle 6.

Nr.	Mol-% $C_6H_4Cl_2$	gelöst g	Nr.	Mol-% $C_6H_4Cl_2$	gelöst g
1.	100·0	4·55	7.	29·3	2·77
2.	90·1	4·32	8.	20·9	2·49
3.	75·5	4·13	9.	14·5	1·99
4.	63·1	3·75	10.	5·7	1·85
5.	50·9	3·31	11.	0·0	1·60
6.	40·3	2·94			

Aus der graphischen Darstellung dieser Beziehungen in Fig. 3 ersieht man, dass sich die Löslichkeit der isomorphen Mischung nahe proportional ihrer molekularprozentischen Zusammensetzung von der Löslichkeit der einen Komponente bis zu derjenigen der andern ändert. Die gefundenen Löslichkeiten sind etwas grösser als die berechneten —

[1]) Konowalow, Wied. Ann. **14, 34** (1881). — W. Nernst, Diese Zeitschr. **8**, 16 (1891).

[2]) F. W. Küster, Logarithm. Rechentafeln, S. 43.

die kleinen Unregelmässigkeiten sind Versuchsfehler —, was damit zusammenhängt, dass die Mischungen sich beim Erstarren etwas entmischen. Bei der idealisomorphen Mischung würde die Löslichkeit ebenso berechenbar sein, wie die andern physikalischen Eigenschaften.

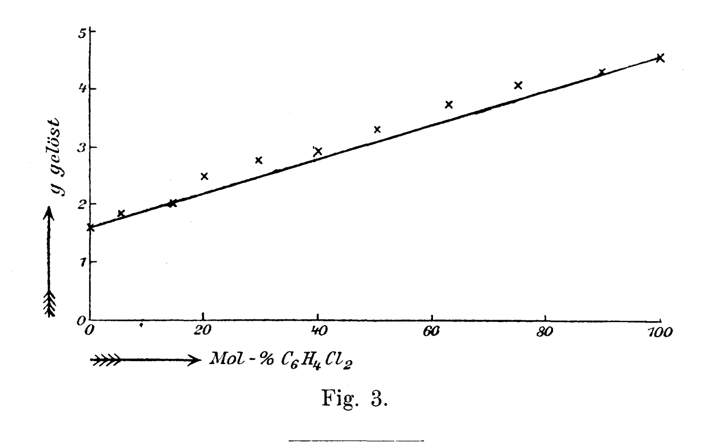


Fig. 3.

Für eine zweite Untersuchungsreihe gelangten *s*-Trichlorphenol und *s*-Tribromphenol zur Verwendung. Beide wurden durch Umkristallisieren und Destillieren im Vakuum gereinigt. Bei dem Trichlorphenol machte sich hier eine merkwürdige Erscheinung bemerkbar, die spätere Beobachtungen erklärt. Die Verbindung erstarrte nämlich aus dem Schmelzfluss zu einer kompakten Kristallmasse, die sich aber bei Zimmertemperatur allmählich in ein Haufwerk von feinen, wolligen Kristallnadeln verwandelte. Diese Verbindung ist also dimorph, die aus dem Schmelzfluss erhaltene Form ist bei Zimmertemperatur labil. Eine analoge Erscheinung tritt bei dem Tribromphenol nicht auf, es zeigte sich später, dass das direkt aus dem Schmelzfluss kristallisierende Tribromphenol isomorph ist mit dem bei Zimmertemperatur beständigen Trichlorphenol, so dass die beiden aus den Schmelzen erstarrenden Stoffe zueinander im Verhältnis der Isodimorphie stehen. Die beiden Verbindungen bilden dementsprechend bei Zimmertemperatur eine isomorphe Mischungsreihe, während sie sich beim Erstarren aus gemischten Schmelzflüssen nur unvollständig mischen. Eine vergleichende Prüfung beider Substanzen unter dem Kristallisationsmikroskop im polarisierten Lichte nach O. Lehmann[1]) führte zu demselben Resultate.

Die Messung der Erstarrungstemperaturen gemischter Schmelzen beider Stoffe ergab die folgenden Resultate:

[1]) Die Kristallanalyse. Leipzig 1891.

Tabelle 7.

Nr.	Angewendet Gramm		Mol-%	Erstarrungs-temperatur
	$C_6H_3Cl_3O$	$C_6H_3Br_3O$	$C_6H_3Br_3O$	
1.	19·99	0·000	0·00	25·37
2.	19·99	0·507	1·49	24·94
3.	19·99	1·030	2·98	24·57
4.	19·99	2·046	5·75	23·83
5.	19·99	4·051	10·78	22·55
6.	19·99	8·059	19·39	20·55
7.	19·99	14·06	29·54	18·45
8.	19·99	17·64	34·49	20·20
9.	19·99	22·08	39·76	22·60
10.	20·98	25·00	41·54	23·57
11.	15·99	25·00	48·25	26·88
12.	10·98	25·00	57·59	31·17
13.	5·98	25·00	71·39	37·14
14.	2·98	25·00	83·33	42·00
15.	0·98	25·00	93·85	47·19
16.	0·00	25·00	100·00	50·00

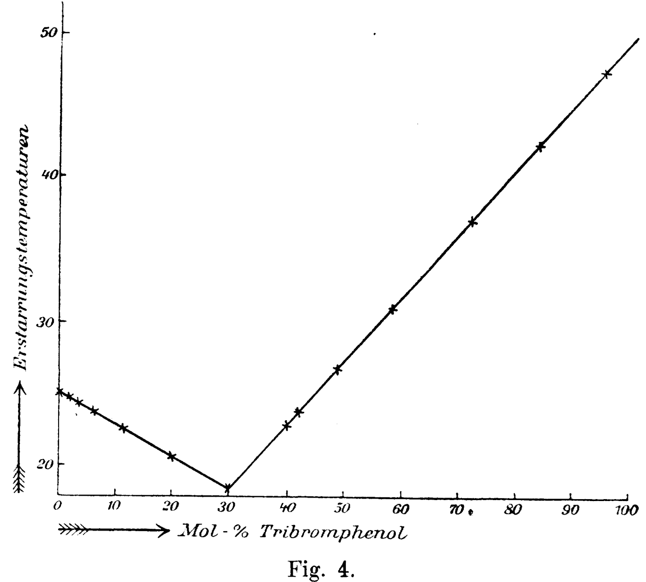


Fig. 4.

Die graphische Darstellung der Resultate in Fig. 4 zeigt, dass, wie nach vorstehendem zu erwarten ist, die beiden Stoffe aus den gemischten Schmelzen nicht zu homogenen Mischkristallen erstarren, sondern dass sich die reinen Lösungsmittel, resp. Mischkristalle anderer Zusammensetzung, als die Schmelzen, abscheiden. Nichtsdestoweniger wurden Löslichkeitsversuche mit Gemischen beider Stoffe angestellt, als Lösungsmittel diente verdünnter Methylalkohol. Die Phenole wurden in sehr

fein pulverisiertem Zustande in wechselnden Verhältnissen gemischt vierzehn Tage lang im Thermostaten mit dem Lösungsmittel geschüttelt, in der ersten Woche bei etwas erhöhter Temperatur, in der zweiten Woche bei genau 25°. Darauf wurden die Lösungen von den Bodenkörpern getrennt und beide Phasen analysiert[1]). In allen Flaschen waren die gepulverten Stoffe vollständig verschwunden und durch gut ausgebildete Kristalle ersetzt. In den Flaschen 1—4 fanden sich farblos durchsichtige, flache Nadeln, die in 1 und 2 breiter waren als in 3 und 4, in 5—6 jedoch waren ganz anders aussehende, schneeweiss undurchsichtige Nadeln entstanden. Es war ganz augenscheinlich, dass die Kristalle der Flaschen 1—4 der einen, die Kristalle der Flaschen 5—12 der andern Reihe der isodimorphen Mischungsreihe angehörten[2]). Diese Annahme bestätigte sich durch die Analysenresultate, die in Tabelle 8 zusammengestellt sind.

Tabelle 8.

Nr.	Angewendet g		Gefunden im Bodenkörper			In der Lösung	
	$C_6H_3Cl_3O$	$C_6H_3Br_3O$	$C_6H_3Cl_3O$	$C_6H_3Br_3O$	Mol-% $C_6H_3Br_3O$	$C_6H_3Cl_3O$	$C_6H_3Br_3O$
1.	7·754	0·000	1·972	0·000	0·00	5·782	0 000
2.	7·503	0·502	2·033	0·160	4·49	5·470	0·341
3.	6·743	0·996	1·350	0·255	10·1	5·393	0·741
4.	5·996	1·499	1·139	0·372	16·3	4·857	1·127
5.	5·272	1·999	0·195	0·542	62·3	5·077	1·457
6.	4·511	2·498	0·300	1·167	69·8	4·211	1·331
7.	4·052	3·006	0·394	1·703	72·0	3·658	1 303
8.	3·009	3·501	0·325	2·445	81·7	2·684	1·056
9.	2·241	4·002	0·321	2·983	84·7	1·920	1·019
10.	1·493	4·504	0·300	3·543	87·6	1·192	0·961
11.	0·747	4·997	0·166	4·104	93·7	0·581	0·896
12.	0·000	5·002	0·000	4·137	100·0	0·000	0·865

Während also die Lösung ihre Zusammensetzung ziemlich allmählich ändert, ist die Zusammensetzung des Bodenkörpers von Versuch 4 zu 5, d. h. da, wo sich das Aussehen sprungweise änderte, ebenfalls sprungweise eine ganz andere geworden.

Das ungewöhnliche der hier gewonnenen Resultate kommt am besten dadurch zum Ausdruck, dass der Inhalt der drei letzten Spalten vorstehender Tabelle graphisch dargestellt wird. In Fig. 4 ist die Zusammensetzung des Bodenkörpers in Mol-% an $C_6H_3Br_3O$ auf

[1]) Näheres siehe in der Dissertation.

[2]) Die Filtrate der ersten acht Flaschen schieden beim Abkühlen auf 17° die farblosen Nadeln der ersten Reihe, die der neunten bis zwölften Flasche die schneeweissen Nadeln der zweiten Reihe aus.

der Abszissenachse eingetragen, die dazugehörigen Konzentrationen der Lösungen in Bezug auf die beiden Komponenten aber als Ordinaten. Die Löslichkeit der Chlorverbindung ist durch liegende Kreuze und gestrichelte Linien, die der Bromverbindung durch stehende Kreuze und ausgezogene Linien wiedergegeben.

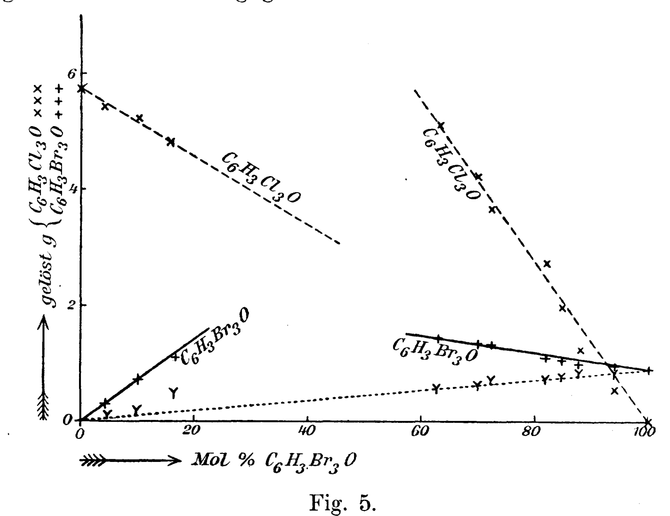


Fig. 5.

Zunächst zeigt sich, dass für jeden der beiden Stoffe die Löslichkeiten zwei sich nicht zu einem Kurvenzuge zusammenschliessende, fast geradlinige Kurvenstücke ergeben. Es war das vorherzusehen, da die in der Figur linksliegenden Punkte dem stabilen Trichlorphenol und dem labilen Tribromphenol, die rechts liegenden Punkte aber dem labilen Trichlorphenol und dem stabilen Tribromphenol zugehören. Die Kurve der stabilen Chlorverbindung trifft verlängert die Abszissenachse bei dem Teilstrich 100, die Konzentration in der flüssigen Phase ist also auch bei grösster Konzentration proportional der molekularen Konzentration in der kristallisierten Phase. Die Richtung des rechten Teiles der Kurve für das Trichlorphenol lässt schliessen, dass diese labile Form mehr als doppelt so löslich ist, als die stabile Form, und dass auch hier die Löslichkeit der molekularen Konzentration in der festen Phase nahe proportional ist.

Analoges zeigt sich bei dem labilen Tribromphenol, nur wäre hier die Löslichkeit der labilen Form sogar siebenmal so gross, als die der stabilen. Noch auffälliger aber sind die Verhältnisse bei dem stabilen Tribromid, denn hier nimmt die Konzentration in der flüssigen Phase zu, während sie in der kristallisierten Phase abnimmt. An Stelle der zu erwartenden Löslichkeitsverminderung beobachten wir eine Lös-

lichkeitserhöhung. In der nachfolgenden Tabelle 9 ist für jeden der beiden Stoffe die molekulare Konzentration des Bodenkörpers mit der Konzentration in der flüssigen Lösung zusammengestellt, daneben stehen die Verhältnisse beider Zahlen:

Tabelle 9.

Nr.	a.	b.	c.	d.	e.	f.
	$C_6H_3Cl_3O$		$\frac{a}{b}$	$C_6H_3Br_3O$		$\frac{c}{d}$
	Mol-% im Bodenkörper	g in der Lösung		Mol-% im Bodenkörper	g in der Lösung	
1.	100·0	5·78	17·3	0·00	0·00	—
2.	95·5	5·47	17·5	4·49	0·34	13·2
3.	89·9	5·39	16·7	10·1	0·74	13·7
4.	83·7	4·86	17·2	16·3	1·13	14·5
5.	37·6	5·08	7·4	62·3	1·46	42·8
6.	30·2	4·21	7·2	69·8	1·33	52·5
7.	28·0	3·66	7·7	72·0	1·30	55·2
8.	18·3	2·68	6·8	81·7	1·06	77·4
9.	15·3	1·92	8·0	84·7	1·02	83·1
10.	12·4	1·19	10·4	87·6	0·96	91·2
11.	6·3	0·58	10·9	93·7	0·896	105
12.	0·0	0·00	—	100·0	0·865	116

Bei der Chlorverbindung ist dieses Verhältnis für die ersten vier Mischungen nahe konstant gleich 17, für die folgenden Verbindungen ist es zunächst auch leidlich konstant, etwa gleich $7^1/_2$, nachher steigt es. Bei der Bromverbindung ist das analoge Verhältnis bei der obern Gruppe leidlich konstant $13^1/_2$, bei der untern Gruppe jedoch weit grösser und dauernd stärker steigend.

Aus der Fig. 5 ersieht man, dass die Löslichkeitserhöhung des Tribromphenols gleichzeitig nahe proportional ist der Konzentration des Trichlorids im Bodenkörper und in der flüssigen Lösung. Da diese Lösungen mehr oder weniger stark, zum Teil sehr stark für das Tribromid übersättigt sind, ohne dass dieses auskristallisiert, so liegt der Gedanke nahe anzunehmen, dass das Tribromid in der Lösung zum Teil durch Komplexbildung mit dem Trichlorid in Anspruch genommen ist, wodurch auch die abnorm grosse Löslichkeit der labilen Form des Tribromids eine nur scheinbare würde. Diese Erklärung findet eine Stütze darin, dass Molekulargewichtsbestimmungen nach der Siedemethode in alkoholischer Lösung ergeben, dass das Trichlorphenol nur wenig, das Tribromphenol aber weit stärker zur Komplexbildung neigt.

Für das Trichlorphenol wurden bei steigender Konzentration die Molekulargewiche 223, 234 und 241 an Stelle von 197 gefunden, für Tribromphenol aber 436, 448 und 471 an Stelle von 331. Auf die

Verdünnung Null extrapoliert erhält man für $C_6H_3Cl_3O$ den Wert 210; für $C_6H_3Br_3O$ den Wert 418. Letztere Verbindung ist hiernach schon in stärkster Verdünnung etwa viermal so stark zu Komplexen zusammengetreten als erstere.

Als das Molekulargewicht des Tribromphenols in 50 ccm Alkohol bestimmt wurde, der schon etwa 3 g Trichlorid enthielt, wurde 570 statt 331 erhalten, d. h. fast die Hälfte des Tribromids trat mit dem schon vorhandenen Trichlorid zu Komplexen zusammen.

Man kann nun die in Hinblick auf frühere Resultate sehr nahe liegende Annahme machen, dass ohne diese Komplexbildung zwischen beiden Phenolen die Löslichkeit des Tribromphenols aus der isomorphen Mischung seiner molekularen Konzentration im Bodenkörper proportional sein würde. Da die Löslichkeit der Mischung 12. mit 100 Mol-% $C_6H_3Br_3O$ sich zu 0·865 g ergeben hat, so würde die Löslichkeit aus der Mischung 5. mit 62·3 Mol-% $C_6H_3Br_3O$ gleich $0{\cdot}865 \cdot \frac{62{\cdot}3}{100} = 0{\cdot}539$ g sein. Es sind aber tatsächlich $1{\cdot}457 - 0{\cdot}539 = 0{\cdot}918$ g $C_6H_3Br_3O$ mehr gefunden worden. Diese würden durch die mitgelösten 5·077 g $C_6H_3Cl_3O$ durch Komplexbildung in Lösung gehalten werden. Wenn man die nächstliegende Annahme macht, dass die für Komplexbildung verbrauchte Menge $C_6H_3Br_3O$ proportional ist dem Produkt der Konzentrationen beider Phenole in den Lösungen, so lässt sich hieraus auch für die andern Fälle berechnen, wieviel von dem Tribromphenol in den Lösungen für Komplexbildung verbraucht und wieviel „frei" ist. Die Resultate dieser Rechnung folgen hier:

Tabelle 10.

Nr.	a. $C_6H_3Br_3O$ Mol-% im Bodenkörper	b. $C_6H_3Br_3O$ in der Lösung: in Summa	c. im Komplex	d. „frei"	e. $\frac{a}{d}$	f. $C_6H_3Cl_3O$ Mol-% im Bodenkörper	g. in Lösung „frei"	h. $\frac{f}{g}$
1.	0·00	0·000	0·000	0·000	—	100·0	5·782	17·3
2.	4·49	0·341	0·231	0·110	41	95·5	5·332	17·9
3.	10·1	0·741	0·496	0·245	41	89·9	5·097	17·6
4.	16·3	1·127	0·679	0·448	36	83·7	4·452	18·8
5.	62·3	1·457	0·918	0·539	116	37·6	4·529	8·3
6.	69·8	1·331	0·696	0·635	110	30·2	3·796	8·0
7.	72·0	1·303	0·591	0·712	101	28·0	3·305	8·5
8.	81·7	1·056	0·352	0·704	116	18·3	2·474	7·4
9.	84·7	1·019	0·243	0·776	109	15·3	1·775	8·6
10.	87·6	0·961	0·142	0·819	107	12·4	1·107	11·2
11.	93·7	0·896	0·065	0·831	113	6·3	0·542	11·6
12.	100·0	0·865	0·000	0·865	116	0·0	0·0	—

Die als „frei" bezeichneten, d. h. in Gestalt einfacher Molekeln in der Lösung vorhandenen Mengen Tribromphenol sind als dreistrahlige Sterne in die Fig. 5 eingetragen, und ein Blick auf die Figur lehrt, dass jetzt alle Abnormitäten aus den Löslichkeitsverhältnissen der isomorphen Mischungen verschwunden sind. Die labile Form des Tribromids weist der stabilen Form gegenüber etwa dieselbe Löslichkeitserhöhung auf, wie das bei den analogen Formen des Trichlorids auch der Fall ist, und die stabile Form des Tribromids zeigt durch den Zusatz des Trichlorids eine Löslichkeitsverminderung, die der Verminderung der molekularen Konzentration im kristallisierten Bodenkörper proportional ist. Diese Löslichkeitspunkte liegen deshalb — gerade so, wie es bei den Löslichkeitspunkten für das stabile Trichlorid der Fall war — auf der geraden Verbindungslinie der Löslichkeitspunkte der nullprozentigen und der hundertprozentigen Mischung. In der vorstehenden Tabelle 10. erweist sich deshalb das Verhältnis $a:d$ innerhalb der isomorphen Reihen genügend konstant, während in der vorhergehenden Tabelle 9. das analoge Verhältnis $d:c$ auch nicht angenäherte Konstanz erkennen liess.

Gerade so, wie das Tribromphenol in der Lösung teilweise durch Komplexbildung aus dem Gleichgewicht genommen ist, gerade so ist es mit dem Trichlorphenol der Fall, nur dass hier der an der Komplexbildung beteiligte Anteil viel kleiner ist. Berechnet man das „freie" Trichlorbenzol in den einzelnen Lösungen, indem man die dem komplexen Tribromid äquivalente Menge Trichlorid von der Gesamtmenge in Abzug bringt, so erhält man die in der letzten Tabelle unter g. eingetragenen Gewichte. Das Verhältnis dieser Gewichte zum Anteil des Chlorids am Aufbau des kristallisierten Bodenkörpers erweist sich jetzt noch etwas konstanter, als das analoge unkorrigierte Verhältnis $a:b$ in der vorhergehenden Tabelle. Warum die letzten beiden Zahlen verhältnismässig so beträchtlich grösser sind, als die vorhergehenden, lässt sich nicht angeben.

Auf die Schlüsse, die man aus den vorstehend mitgeteilten Resultaten ziehen kann, wird in einer demnächst erscheinenden weitern Mitteilung über den behandelten Gegenstand eingegangen werden.

Clausthal i./H., Laboratorium der königl. Bergakademie, Juli 1904.

Über die Bildungs- und Löslichkeitsverhältnisse der Doppelchloride des Eisens und der Alkalimetalle.

Von

F. Willy Hinrichsen und **Eugen Sachsel.**

(Mit 5 Figuren im Text.)

Wohl der schwerste Einwand, welcher sich gegen die Valenzlehre in ihrer heutigen Gestalt erheben lässt, besteht in der notwendigen Unterscheidung zwischen atomistischen und Molekülverbindungen. Man hat die Trennung zwischen diesen beiden Körperklassen nur auf Grund der einen Tatsache vorgenommen, dass zu der strukturchemischen Deutung der Molekularverbindungen mehr Affinitäten erforderlich wären, als dem maximalen Sättigungsvermögen der Elementaratome entspricht. Trotz vielfacher Versuche, noch andere Verschiedenheiten aufzufinden, ist diese Eigenschaft das einzige charakteristische Merkmal geblieben. Alle früher für Molekülverbindungen ausserdem angegebenen Kennzeichen, Nichtexistenzfähigkeit in der Gasphase, Unfähigkeit zum doppelten Austausch u. a., haben sich nicht aufrecht erhalten lassen[1]). Die Unterscheidung ist nur der Valenzlehre zuliebe durchgeführt worden.

Infolgedessen hat es nicht an Vorschlägen gefehlt, die die vollständige Beseitigung der Molekülverbindungen aus der chemischen Systematik bezwecken. Die interessanteste und zugleich erfolgreichste Behandlung des Problems, alle zu dieser Körperklasse gehörigen Substanzen wie Hydrate, Doppelsalze, komplexe Salze, Metallammoniake, vielleicht auch die racemischen Verbindungen atomistisch, d. h. also aus der Sättigungskapazität der Grundstoffe zu erklären, ist durch die Einführung des Begriffes der Koordinationszahl von Werner[2]) durchgeführt worden.

Diese „Koordinationszahl" ist nach Werner die Grenzzahl, welche angibt, wie viele Atome unabhängig von der Wertigkeit in direkter Bindung mit einem bestimmten andern Atom stehen können. Diese Zahl hat in weitaus den meisten Fällen den Wert vier oder sechs. „Auch dann, wenn, nach der Valenzzahl zu schliessen, das Bindever-

[1]) Siehe Hinrichsen, „Valenzlehre", Stuttgart 1902, S 39.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **3**, 270 (1893 und flgde).

mögen bestimmter Atome erschöpft scheint, besitzt es trotzdem in vielen Fällen noch die Fähigkeit, sich unter Bildung ganz bestimmter Atombindungen am weitern Aufbau komplexer Moleküle zu beteiligen"[1]).

Als erstes Beispiel für ein solches Verhalten führt Werner das Eisenchlorid an. Dieses Salz, das an sich gesättigt erscheint, besitzt noch die Fähigkeit, sich mit drei ebenfalls durchaus gesättigt erscheinenden Molekülen Chlorkalium zu der Verbindung $FeCl_3.3KCl$ zusammenzulagern[2]).

„Es wird nun angenommen, dass in dieser Verbindung der Zusammenhalt der einzelnen Moleküle dadurch bedingt wird, dass das Eisenatom auch nach Absättigung der drei Valenzen die Fähigkeit besitzt, mit drei weitern negativen Radikalen in direkte Bindung zu treten. Es wird also angenommen, dass in obiger Verbindung sämtliche sechs Chloratome mit dem Eisenatom verbunden sind, dass in demselben ein Radikal $FeCl_6$ vorhanden ist, dessen Existenz in der Eigenschaft des Eisens, in direkter Bindung mit sechs Atomen zu stehen, in der Koordinationszahl sechs ihre Erklärung findet. Die Koordinationszahl soll somit eine Eigenschaft der Atome zum Ausdruck bringen, welche es ermöglicht, die sogenannten Molekülverbindungen auf wirkliche Bindungen zwischen ganz bestimmten Atomen zurückzuführen."

Das von Werner als erstes Beispiel für die Koordinationszahl sechs angeführte Doppelsalz zwischen Ferrichlorid und Chlorkalium ist nun nicht eben günstig gewählt, da, wie wir aus der Literatur entnahmen, eine Verbindung der Zusammensetzung $FeCl_3.3KCl$ nicht beschrieben ist, es liegen nur Angaben über das ebenfalls der Wernerschen Hypothese gehorchende Hydrat $FeCl_3.2KCl.H_2O$ vor. Bei dieser Gelegenheit fanden wir ferner ein Doppelchlorid des Eisens und Cäsiums der Formel $FeCl_3.3CsCl.H_2O$ beschrieben, welches der Wernerschen Auffassung nach wasserfrei kristallisieren müsste, da sonst die Koordinationszahl sechs überschritten wird. Diese Tatsachen veranlassten uns, die Existenzbedingungen der Doppelchloride des Eisens und der Alkalimetalle, deren systematische Untersuchung noch ausstand, näher zu studieren. Im folgenden seien die ersten Resultate dieser Untersuchung mitgeteilt. Wir haben uns zunächst mit den Bildungs- und Löslichkeitsverhältnissen der Doppelsalze des Eisenchlorids mit den Chloriden des Natriums, Kaliums und Cäsiums beschäftigt.

Über diese Salze lagen in der Literatur bisher folgende Angaben vor:

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **9**, 390 (1895).
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **3**, 267 (1893).



Ein Doppelsalz des Eisenchlorids mit Natriumchlorid beschreibt Deville[1]). Danach soll wasserfreies Ferrichlorid sich mit Chlornatrium unter Wärmeentwicklung vereinigen und eine bei 200° schmelzbare und bei dieser Temperatur dünnflüssige Masse geben.

Zur Darstellung des Kaliumdoppelsalzes setzte Fritsche[2]) Chlorkalium zu überschüssiger konzentrierter Eisenchloridlösung und liess die Flüssigkeit unter einer Glocke über Schwefelsäure abdunsten. Nach einiger Zeit schieden sich gut ausgebildete Kristalle der Doppelverbindung in regulären Oktaedern oder Rhombendodekaedern ab. Die gleiche rote Substanz wurde von Hensgen[3]) erhalten, als er gasförmigen Chlorwasserstoff in die gesättigte Lösung von Kaliumeisenalaun einleitete. Bequemer liess sich das Doppelsalz nach der Vorschrift von Neumann[4]) gewinnen. Dieser Forscher stellte sich eine heiss gesättigte Lösung von Ferrichlorid in rauchender Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1·19 her und trug dann das Kaliumchlorid ein. Nach dem Erkalten schieden sich aus der vorher heiss durch Glaswolle filtrierten Flüssigkeit schöne Kristalle der Substanz ab. Die Analyse ergab folgende Werte:

K: 23·6 %, Fe: 17·00 %, Cl: 53·87 %, H_2O: 5·46 %.

Daraus berechnet sich die Formel: $Fe_2Cl_6 . 4KCl . 2H_2O$.

Nähere Angaben über die Gewichtsverhältnisse der angewandten Stoffe macht Neumann nicht. Es findet sich nur die allgemein gehaltene Bemerkung, dass das Kaliumeisendoppelchlorid am reinsten auskristallisiere, wenn von vornherein ein möglichst grosser Überschuss von Ferrichlorid angewandt würde, und die Menge Chlorkalium verhältnismässig gering wäre.

Im Gegensatz hierzu erhielt Walden[5]) die gleiche Substanz aus einem Überschuss von Chlorkalium, indem er 50 g Kaliumchlorid und 15—20 g Eisenchlorid in Wasser löst und bis zur beginnenden Kristallisation eindampft.

Doppelsalze des Ferrichlorids mit Chlorcäsium sind ebenfalls von Walden beschrieben worden. Entsprechend der stark ausgesprochenen Tendenz des Cäsiums zur Doppelsalzbildung konnten verschiedene Doppelverbindungen isoliert werden. Walden stellte die vollständige Reihe der Cäsiumdoppelchloride dar, indem er die Lösungen der beiden Komponenten in verschiedenen Verhältnissen zusammen-

---

1) Compt. rend. **43**, 970 (1856).
2) Journ. f. prakt. Chemie **18**, 483 (1839).
3) Ber. d. d. chem. Ges. **11**, 1080 (1878).
4) Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 2890 (1885).
5) Zeitschr. f. anorg. Chem. **7**, 331 (1894).

brachte und bis zur beginnenden Kristallabscheidung einengte. Um die Bildung basischer Salze zu vermeiden, musste stets mit Salzsäure schwach angesäuert werden. Die nach der Kristallisation überstehende Mutterlauge wurde abdekantiert und die Kristalle gut zwischen glattem Filtrierpapier, bzw. durch Liegen an der Luft getrocknet. Wenn das entstandene Produkt so hygroskopisch war, dass es an der Luft bereits zerfloss, so wurde es sofort in ein fest verschliessbares Röhrchen gebracht und in diesem gewogen.

Auf diese Weise gelang es Walden, folgende drei Verbindungen des Eisenchlorids mit Chlorcäsium zu gewinnen:

I. Typus 3 : 1	II. Typus 2 : 1	III. Typus 1 : 1.
$Cs_3FeCl_6.H_2O$	$Cs_2FeCl_5.H_2O$	$CsFeCl_4.1/2\,H_2O$.

Im einzelnen werden diese Substanzen, wie folgt, beschrieben:

1. Das Doppelsalz vom Typus I., welches also auf ein Molekül $FeCl_3$ drei Moleküle $CsCl$ enthält, wird beim Eindampfen einer Lösung von 50 g Cäsiumchlorid und 0·5 bis 2·5 g Eisenchlorid gewonnen. Die Kristalle bestehen aus kleinen, wohlausgebildeten Prismen, die sich in kompakten Büscheln rings um einen Mittelpunkt lagern und warzenförmige Gebilde darstellen, und besitzen eine tiefrote Färbung, ähnlich wie Natriumbichromat.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

Cs: 58·30 %, Fe: 7·91 %, Cl: 30·87 %, H_2O: 2·74 %.

2. Das Doppelsalz vom Typus II. ($2\,CsCl : 1\,FeCl_3$) scheidet sich aus einer Lösung von 50 g Chlorcäsium und 3 g Ferrichlorid beim Einengen ab. Es kristallisiert in kurzen Prismen und ist von allen erhaltenen Verbindungen die beständigste. Es zerfliesst nicht an der Luft und lässt sich sogar aus Wasser unzersetzt umkristallisieren, während die entsprechenden Kalium- und Rubidiumdoppelchloride beim Umkristallisieren aus Wasser unter Abscheidung des Alkalichlorids partiell zerfallen.

Die Analysen ergaben:

Cs: 51·15 %, Fe: 11·05 %, Cl: 34·36 %, H_2O: 3·55 %.

Daraus ergibt sich die Formel: $FeCl_3.2\,CsCl.H_2O$ (theoretische Werte 51·40 % Cs, 10·82 % Fe, 34·30 % Cl und 3·48 % H_2O).

Das analoge Ammoniumdoppelsalz wurde von Walden aus einer Lösung von 50 g Ammoniumchlorid und 70 g Eisenchlorid dargestellt. Beide Körper besitzen ebenfalls wie die Verbindung I. rote Farbe.

3. Das Salz vom Typus III. endlich wurde aus einer Lösung von 50 g Chlorcäsium und 180 g Eisenchlorid beim Eindampfen erhalten.



Walden beschreibt die Verbindung als äusserst hygroskopisch, so dass es schwierig war, genügend reine Proben für die Analyse zu gewinnen. Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen stimmen am besten auf einen Wassergehalt von einem halben Molekül Wasser. Es erscheint aber durchaus nicht unmöglich, dass auch diese kleine Menge nur die angezogene Feuchtigkeit darstellt. Die aus dünnen Nadeln bestehenden Kristalle besitzen im Gegensatz zu den vorher genannten Doppelsalzen gelbe Farbe, jedoch geht diese beim Liegen der Verbindung an der Luft leicht in die rote Färbung der andern Substanzen über.

Um einen Anhalt für die Zuverlässigkeit der einzelnen Angaben, die sich, wie bereits hervorgehoben, in mehrern Punkten widersprechen, zu gewinnen, erschien es erforderlich, zunächst die vorliegenden Versuche zu wiederholen.

Die Methode von Deville zur Darstellung des Natriumdoppelsalzes durch Zusammenschmelzen der Komponenten konnte nicht in Betracht kommen, da über Bildungsverhältnisse, Stabilitätsintervall usw. nur aus dem Verhalten der Verbindung in wässeriger Lösung nach dem Vorgange van 't Hoffs[1]) und seiner Schüler etwas auszusagen war. Zudem fehlt auch bei Deville selbst jede nähere Angabe über die Zusammensetzung des entstandenen Salzes.

Die Nachprüfung der Untersuchungen Neumanns und Waldens über das Kaliumferrichlorid lieferte das Resultat, dass bei Befolgung der Vorschrift von Neumann unter Anwendung eines beträchtlichen Überschusses von Eisenchlorid ein rotes Salz entstand, dessen Eisengehalt (16·89 %) der Zusammensetzung $FeCl_3 . 2KCl . H_2O$ entsprach. Nimmt man dagegen nach Walden einen Überschuss von Chlorkalium, so erhält man aus den Lösungen von 50 g Chlorkalium und 15—20 g Eisenchlorid hellgelb gefärbte Mischkristalle mit einem Fe-Gehalt von nur 0·5 bis 0·8 %. Die Angabe Fritsches, dass das rote Kaliumdoppelsalz sehr zerfliesslich sei, konnten wir nicht bestätigen, vielmehr liess sich die Substanz durch Liegen an der Luft bequem trocknen und unverändert halten. Bringt man dagegen das Salz bei Zimmertemperatur mit einer grössern Menge Wasser zusammen, so zerfällt es unter Abscheidung von Kaliumchlorid.

Auch bei den Cäsiumverbindungen gelang es uns nicht, die von Walden beschriebenen Doppelchloride unter den von ihm angegebenen Bedingungen zu isolieren. Das von Walden aus 50 g $CsCl$ und 3 g $FeCl_3$ dargestellte rote Doppelsalz bildete sich nach unsern Erfahrungen

[1]) Bildung und Spaltung von Doppelsalzen. Leipzig 1897.



stets nur aus einem beträchtlichen Überschuss von Eisenchlorid. Arbeitete man in den von Walden vorgeschriebenen Verhältnissen, so entstand immer eine orangegelbe Substanz, deren Eisengehalt (8%) auf das Vorhandensein des Salzes $FeCl_3 . 3 CsCl . H_2O$ (Theorie: 58·17% Cs, 8·17% Fe, 31·01% Cl, 2·65% H_2O) hinwies. Das dritte von Walden erhaltene Salz von dem Typus 1 : 1 ($FeCl . CsCl . {}^1/_2 H_2O$) konnte unter den von uns innegehaltenen Versuchsbedingungen nie gewonnen werden.

Zur Erzielung einwandsfreier Ergebnisse, welche zugleich einen möglichst vollständigen Überblick über die Bildungs- und Existenzbedingungen der Eisenalkalidoppelsalze gewährleisten sollten, erschien die klassische Untersuchungsmethode der Löslichkeitsverhältnisse, wie sie Roozeboom[1]) bei dem Studium des Systems Eisenchlorid-Chlorammonium angewandt hatte, als die gegebene. Danach werden Lösungen, welche die beiden Komponenten des Doppelsalzes in verschiedenen Verhältnissen enthalten, bei konstanter Temperatur zum Kristallisieren gebracht und analysiert. Für solche Löslichkeitsisothermen gilt der Satz[2]), der sich aus den Resultaten van 't Hoffs leicht ableiten lässt: Variiert bei verschiedenen angewandten Mengen und konstanter Temperatur die Zusammensetzung des Rückstandes, während die Lösung konstant bleibt, so sind Mischkristalle zugegen. Variiert die Lösung, so liegt Doppelsalz vor.

Für das System $FeCl_3—NH_4Cl—H_2O$ erhielt Roozeboom folgende nebenstehende Isotherme bei 25°.

Wie die Analyse des Bodenkörpers bei den einzelnen Bestimmungen zu erkennen gab, schieden sich längs des ersten Zweiges der Kurve AB Kristalle von reinem Ferrichlorid ab. Der Zusatz von Salmiak zu der Eisenchloridlösung bewirkt also zunächst nur ein Ansteigen der Löslichkeit dieses Salzes, sodann kristallisiert längs des zweiten Astes der Isotherme BC reines Doppelsalz aus. Endlich von dem Knickpunkt C aus erhält man Mischkristalle.

In analoger Weise haben wir die Löslichkeitsisothermen für die oben besprochenen Doppelsalze des Ferrichlorids mit den Chloriden des Natriums, Kaliums und Cäsiums konstruiert. Die Versuchstemperatur betrug bei allen Untersuchungen 21°. Wir liessen die verschiedenen Mischungen im Thermostaten bis zum Eintritt der Kristallisation stehen, schüttelten zur vollständigen Einstellung des Gleichgewichts längere Zeit durch und analysierten Lösung und Bodenkörper.

---

[1]) Diese Zeitschr. **10**, 145 (1892).

[2]) Vergl. Foote, Amer. Chem. Journ. **30**, 330 (1903).



Die Kurve für die Mischungen Eisenchlorid—Natriumchlorid besteht aus einem einzigen Zweige (siehe Fig. 2). Ein Schnittpunkt tritt nicht auf. Dementsprechend bilden die beiden Salze, wie auch die analytische Untersuchung bestätigte, eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen, deren Gehalt an *Fe* und *Na* umgekehrt proportional ist. Daraus ist zu schliessen, dass bei der Versuchstemperatur zwischen Eisenchlorid und Natriumchlorid Doppelsalzbildung nicht statthat.

Wir haben demzufolge die gleiche Untersuchung für dasselbe Salzpaar bei noch mehrern andern Temperaturen durchgeführt, jedoch in allen Fällen das gleiche negative Resultat erhalten. Das gleiche Ergebnis lieferten die später zu besprechenden dilatometrischen Messungen. In Übereinstimmung damit fand auch Neumann bei seinen Studien über dies Gebiet, dass Eisenchlorid und Natriumchlorid nicht imstande sind, miteinander ein Doppelsalz zu bilden.

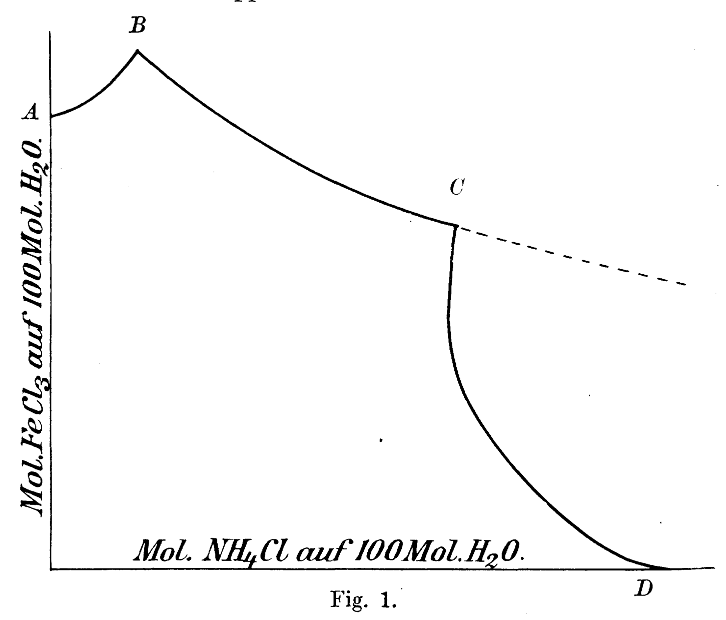


Fig. 1.

Die Isotherme für das System Kaliumchlorid—Eisenchlorid (Fig. 3) ist aus zwei Ästen zusammengesetzt, von welchen der eine das Existenzgebiet des reinen Doppelsalzes $FeCl_3.2\,KCl.H_2O$, der andere das der Mischkristalle umfasst. Letztere kristallisieren bei Gegenwart eines Überschusses von Chlorkalium (mehr als 3·5 Mol KCl auf weniger als 3·7 Mole $FeCl_3$ in 100 Molen H_2O) aus. Die Kurve verläuft anfangs, bis zu einem Gehalt von 2·6 Molen Ferrichlorid, geradlinig, steigt dann etwas an bis zu dem Knickpunkte, der bei den angegebenen Werten

(3·5 KCl : 3·7 $FeCl_3$) liegt, während von diesem Punkte an reines Doppelchlorid sich abscheidet. Dieser Befund bestätigt also die Angabe Neumanns und Fritsches, dass reines Doppelsalz sich nur aus einem Überschuss an Eisenchlorid bildet, steht aber im Gegensatz zu den von Walden mitgeteilten Beobachtungen. Eine Beeinflussung der Löslichkeit des reinen Eisenchlorids entsprechend dem ersten Aste der Roozeboomschen Isotherme für das Salzpaar Chlorammonium—Eisenchlorid auf Zusatz sehr geringer Mengen des Alkalichlorids konnten wir nicht feststellen. So oft wir auch das Eisenchlorid in Gegenwart von nur geringen Mengen des Chlorkaliums zur Kristallisation in den Thermostaten brachten, schied sich nach kurzer Zeit unter Erstarrung der gesamten Masse das Dodekahydrat des Ferrichlorids ab.

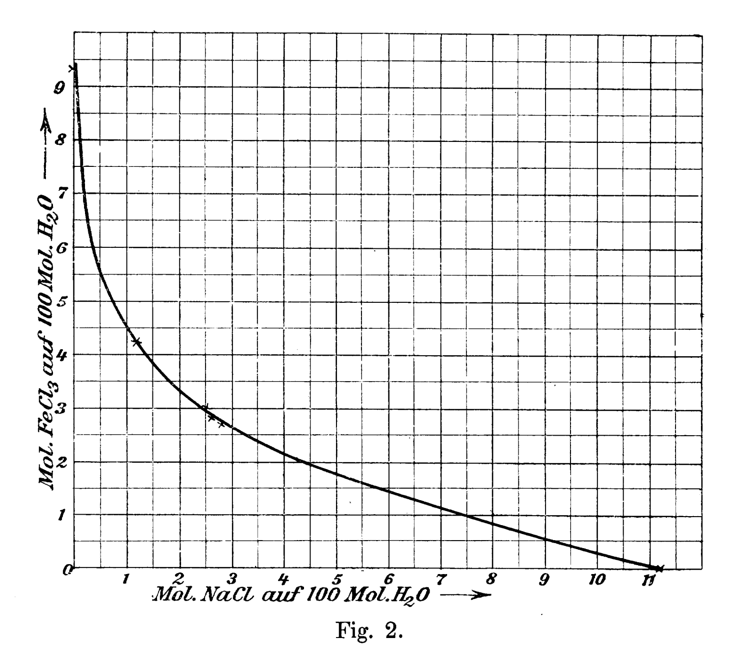


Fig. 2.

Besonderes Interesse bietet die Isotherme für das Salzpaar Cäsiumchlorid—Eisenchlorid. Der allgemeine Verlauf der Kurve ähnelt zwar in hohem Grade der Löslichkeitskurve für das Kaliumsalz. In der Tat besteht auch längs des Zweiges AC (Fig. 4) der aus den Lösungen sich abscheidende Bodenkörper aus dem reinen $FeCl_3.2\,CsCl.H_2O$, längs des Astes BC sind jedoch keine Mischkristalle vorhanden, sondern der gelbe Rückstand weist in allen untersuchten Punkten die gleiche, dem Doppelsalze $FeCl_3.3\,CsCl.H_2O$ entsprechende Zusammensetzung auf. Der Knickpunkt liegt bei dem molekularen Verhältnis 1 $CsCl$: 5·5 $FeCl_3$.

Bei Gegenwart eines Überschusses von Cäsiumchlorid bildet sich das gelbe Salz vom Typus 3:1, bei einem Überschuss von Eisenchlorid dagegen das rote Salz vom Typus 2:1. Im Knickpunkte selbst stehen zwei verschiedene Doppelsalze im Gleichgewichte mit der Lösung. Bemerkenswert ist ferner, dass die Kurve asymptotisch sich den beiden Achsen des Koordinatensystems nähert. Schon der Zusatz von nur 0·1 Mol der einen Komponente zu der gesättigten Lösung der andern genügt, um die Entstehung des entsprechenden Doppelsalzes zu bewirken.

Die Tendenz zur Bildung von Eisenchloriddoppelsalzen nimmt in der Reihe der Alkalimetalle vom Natrium zum Kalium und Cäsium in der Weise zu, dass bei unserer Versuchstemperatur, 21°, das Natrium keine, das Kalium eine und das Cäsium zwei Doppelverbindungen mit Ferrichlorid zu liefern vermag. Die Bildung der Cäsiumdoppelsalze geht wiederum mit grösserer Leichtigkeit vor sich als die der Kaliumverbindung.

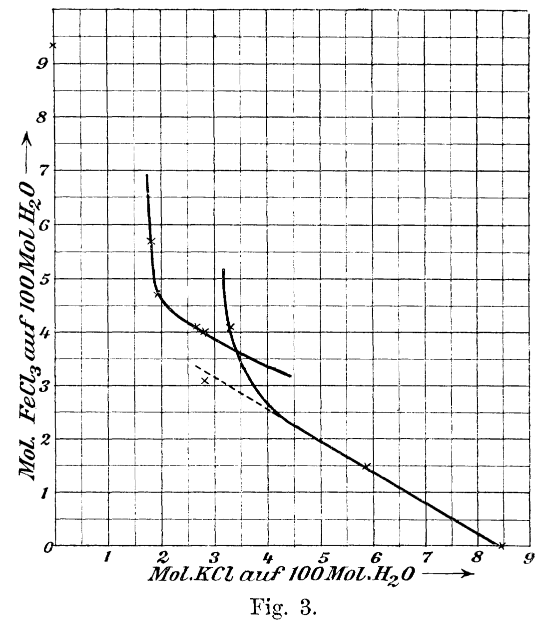


Fig. 3.

Nachdem auf diese Weise die bei konstanter Temperatur für die Entstehung der Doppelsalze notwendigen Konzentrationen ermittelt waren, galt es, die Umwandlungstemperaturen festzulegen, bei welchen aus der Lösung, die die Komponenten in dem betreffenden, dem Doppelsalze entsprechenden Verhältnisse enthielt, das Doppelsalz selbst auskristallisiert. Für diese Punkte lagen bereits einige Andeutungen vor. Bei dem Erwärmen der Kaliumsalzlösung hatten wir nämlich ebenso

wie im Falle des Chlorcäsiums beobachtet, dass schon bei geringer Temperaturerhöhung die ursprünglich gelbe Farbe des Eisenchlorids in die rote der betreffenden Doppelsalze überging, und zwar konnten wir den Farbenumschlag bei der Kaliumverbindung schon bei etwa 25°, im Falle des Cäsiumchlorids bei etwa 40° konstatieren. Wir schlossen daraus, dass die wahren Umwandlungstemperaturen in der Nähe von 25 und 40° liegen müssten. Zu dem gleichen Ergebnisse führte die Konstruktion des Schnittpunktes der Löslichkeitskurven der reinen Komponenten, welcher ja bekanntlich ebenfalls der Übergangstemperatur entspricht. Bei dieser Gelegenheit fanden wir, dass die Löslichkeitskurve des Chlorcäsiums selbst noch nicht untersucht worden ist. Wir führten deshalb auch einige Löslichkeitsbestimmungen dieses Salzes aus, über die im Anhang kurz berichtet sei.

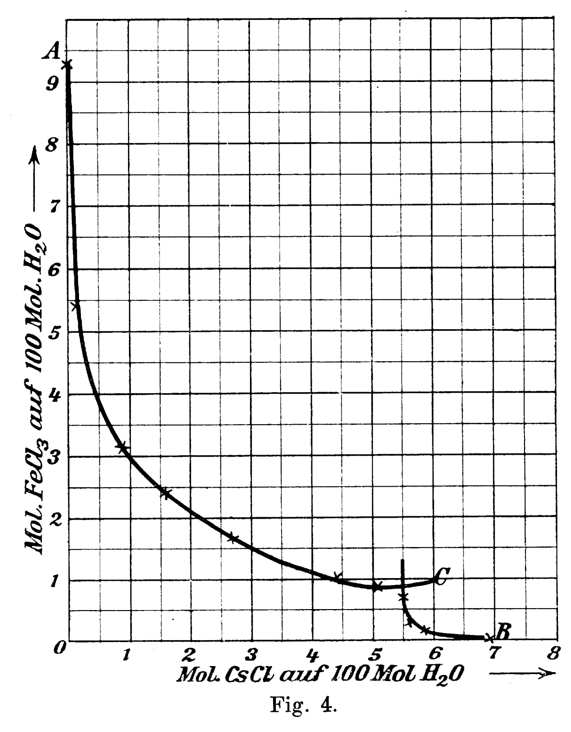


Fig. 4.

Die definitiven Messungen wurden in bekannter Weise dilatometrisch angestellt. Als Absperrungsflüssigkeit diente gereinigtes Paraffinöl.

Wie zu erwarten gewesen, fand bei dem Salzpaar Eisenchlorid—Chlornatrium keine bemerkenswerte Ausdehnung in dem untersuchten Intervalle von 3—63° statt. Die Bildung des Kaliumsalzes $FeCl_3 . 2KCl . H_2O$ tritt zwischen 22 und 22·5° ein.

Das rote Cäsiumsalz endlich, $FeCl_3 . 2\,CsCl . H_2O$, entsteht aus seiner Lösung zwischen 39·5 und 39·8°. Der Umwandlungspunkt für das gelbe Salz $FeCl_3 . 3\,CsCl . H_2O$ wurde wegen der sehr erheblichen Verzögerungserscheinungen nicht näher studiert. Jedenfalls liegt er tiefer als der des roten Salzes, welches durch Abspaltung von Chlorcäsium aus ihm entsteht.

Von den Eisen-Alkalidoppelchloriden, die in vorliegender Arbeit näher beschrieben sind, entsprechen die nach dem Typus 2:1 zusammengesetzten, mit einem Molekül Wasser kristallisierenden Substanzen der Wernerschen Koordinationszahl. Das von Werner angeführte Salz $FeCl_3 . 3\,KCl$ konnte dagegen nicht beobachtet werden. Das zweite Cäsiumdoppelsalz $FeCl_3 . 3\,CsCl . H_2O$ gehorcht der Wernerschen Hypothese nicht.

Experimenteller Teil.

Der für die Löslichkeitsbestimmungen verwandte Thermostat bestand aus einer grossen zylinderförmigen Wanne aus starkem Blech, welches auf der Innenseite mit Mennige überstrichen war. In der Mitte der Wanne befand sich als Schüttelvorrichtung eine in Lagern rotierende starke Metallachse, welche horizontal lag, durch einen Heissluftmotor in Umdrehung versetzt wurde und die zur Aufnahme der Schüttelflaschen bestimmte Vorrichtung trug. Als letztere dienten sechs hohe Blechzylinder, deren eine Hälfte auf die Achse selbst aufgelötet war, während die andere, mittels eines Scharniers bewegliche Hälfte, den Deckel bildete und mit Hilfe einer Schraube nach Belieben fest angezogen werden konnte. Die Schüttelflaschen waren etwa 10 cm hohe Glaszylinder, die mit einem gut schliessenden Gummistopfen fest verschlossen wurden. Bei dem Schütteln kam die Achse der Flaschen senkrecht zu der Metallachse zu stehen, da sich hierdurch ein besonders wirksames Durchschütteln der Lösungen ermöglichen liess.

Zur Aufnahme der zum Auskristallisieren der Lösungen bestimmten Bechergläser war ferner in dem Thermostaten ein Blecheinsatz angebracht, der vom Rande der Wanne aus mehr oder weniger tief in das Wasser hineingehängt werden konnte. Um die Zirkulation des Wassers nicht zu stören, waren in den Einsatz in kleinen Abständen Löcher gebohrt.

Der gesamte Thermostat wurde mit Hilfe des bekannten Ostwaldschen Thermoregulators, der mit Toluol angefüllt war, auf 0·1° konstant gehalten. Der Apparat stand in einem besondern Raum des

Laboratoriums, der keinen grossen Temperaturschwankungen ausgesetzt war.

Das zu den Messungen benutzte Eisenchlorid war durch mehrfaches Umkristallisieren des Handelsproduktes gereinigt und besass ziemlich genau die Zusammensetzung $FeCl_3 . 12 H_2O$. Ebenso waren die Alkalichloride mehrfach umkristallisiert. Das Cäsiumsalz war chemisch reinstes Präparat von Merck in Darmstadt, welches uns von Herrn Geheimrat Landolt in freundlichster Weise für unsere Versuche überlassen wurde.

Die Bestimmungen wurden nun in folgender Art angestellt:

Von den beiden Komponenten wurden bestimmte Mengen in verschiedenen Verhältnissen genau abgewogen und unter schwachem Erwärmen mit möglichst wenig Wasser in Lösung gebracht. Zur Verhinderung der hydrolytischen Spaltung musste stets eine sehr geringe Menge Salzsäure hinzugegeben werden. Um mit dem Auskristallisieren nicht zu viel Zeit zu verlieren, stellten wir das Becherglas, nachdem klare Lösung eingetreten war, für einige Zeit in Eiswasser. Schieden sich hierbei noch keine Kristalle ab, so dampften wir die Lösung noch etwas ein. Fand bei danach wiederholtem Abkühlen auf 0° Kristallisation statt, so wurde durch gelindes Erwärmen wieder alles in Lösung gebracht, und das Becherglas nunmehr nur noch auf 10° abgekühlt. Trat auch hier Kristallisation ein, so wurde der gleiche Versuch auch bei 20° wiederholt u. s. f., bis bei 20° gerade noch alles in Lösung blieb. Schieden sich die Kristalle zu frühzeitig ab, so musste naturgemäss noch Wasser zugesetzt werden. Erst nach diesen vorbereitenden Massnahmen wurden die Gläser zur Kristallisation in den Thermostaten gebracht und in dem Blecheinsatz in geeigneter Weise befestigt.

Sobald eine genügend grosse Menge von Kristallen ausgeschieden zu sein schien, was meist nach einigen Tagen der Fall war, wurde der Inhalt der Bechergläser in die zum Schütteln bestimmten Gefässe gegossen und zur Einstellung des vollständigen Gleichgewichts noch ein bis zwei Tage, wenn Mischkristalle vorlagen, noch länger geschüttelt.

Nach Beendigung dieser Operationen nahmen wir die Flaschen aus der Schüttelvorrichtung heraus und gingen daran, die zur Analyse nötige Menge der Flüssigkeit uns zu verschaffen. Zu diesem Zwecke ersetzten wir den Gummistopfen durch einen ebensolchen, der aber zwei Durchbohrungen besass. Durch die eine Öffnung war ein kurzes, einmal rechtwinklig gebogenes Glasrohr, durch die andere eine zweimal rechtwinklig gebogene, bis fast auf den Boden des Gefässes reichende

und am untern Ende in eine kleine mit Glaswolle angefüllte Erweiterung auslaufende Glasröhre gesteckt. Die Flasche wurde dann wieder für einige Zeit in den Blecheinsatz des Thermostaten gestellt, und sobald sich der Bodenkörper einigermassen abgesetzt hatte, etwa 2 g der Flüssigkeit mittels eines Gummiballons durch die Glaswolle in ein gewogenes Wägeröhrchen gedrückt. Ein kleiner Stopfen aus Glaswolle genügte, um ein vollständig klares Filtrat zu erzielen.

Im Falle des Cäsiumsalzes, von dem uns nur kleinere Mengen zur Verfügung standen, war es notwendig, in kleinern Apparaten zu arbeiten. Wir benutzten daher längliche Glasgefässe, welche am untern Ende kugelförmig erweitert waren und in einem entsprechenden kleinern Schüttelapparat geschüttelt wurden. Die zur Analyse erforderlichen Proben entnahmen wir mit Hilfe einer Pipette, welche an ihrem untern Ende ein kleines, in einer kugelförmigen Erweiterung mit Glaswolle angefülltes Glasröhrchen trug, das wieder als Filter diente.

Die Analyse wurde bei allen Lösungen in der gleichen Weise vorgenommen. Das Eisen wurde mit Ammoniak als Hydroxyd gefällt und als Oxyd gewogen. Im Filtrat bestimmten wir das Alkali als Chlorid nach Verjagung der Ammoniumsalze. Der Rückstand wurde in wenig Wasser gelöst und direkt in einen tarierten Porzellantiegel filtriert. Das nach dem Verdampfen des Wassers auf dem Wasserbade zurückbleibende Alkalichlorid blieb etwa zwei Stunden lang im Trockenschrank bei 130° stehen und wurde dann noch bei bedecktem Tiegel vorsichtig mit einer kleinen Flamme erhitzt. Will man das Cäsium als Sulfat bestimmen, so muss während des Erwärmens und Erkaltens ein Strom von trockenem Ammoniak über den Tiegelinhalt geleitet werden, da sonst Bisulfatbildung eintritt. Zu jeder Analyse wurde ausnahmslos eine Kontrollbestimmung vorgenommen.

Zur Analyse der abgeschiedenen Kristalle trennten wir den Bodenkörper von der Lösung durch Absaugen am Büchnerschen Trichter, pressten ihn zwischen Filtrierpapier ab und liessen ihn schliesslich an der Luft trocknen. In kleinen, nur mit Korkstopfen verschlossenen Präparatengläschen hielten sich die Kristalle im Gegensatz zu den frühern Angaben vollständig unzersetzt.

Das Aussehen der Bodenkörper, welche aus den Natriumchlorid-Eisenchloridlösungen erhalten waren, war das einer nicht homogenen Substanz. Die Farbe war gelblichweiss. Bei dem System Kaliumchlorid—Eisenchlorid zeigten die Kristalle in ihrer Färbung alle Abstufungen von hellstem Lichtgelb (chlorkaliumreichste Mischkristalle) bis dunkelrot (reines Doppelsalz). Im Falle des Cäsiums endlich besassen

die Bodenkörper je nach dem Vorliegen des einen oder andern Doppelsalzes rote oder orangegelbe Farbe.

Das gewonnene zahlenmässige Material wird in den folgenden Tabellen mitgeteilt. Hierbei bezieht sich Tabelle 2 auf die Messungen an dem Salzpaar Natriumchlorid—Eisenchlorid bei verschiedenen Temperaturen. Die erste Rubrik bringt die Nummer des Versuchs, die zweite die Temperatur, bei welcher die Löslichkeitsbestimmungen angestellt wurden. In der dritten Spalte sind die Gewichtsmengen $NaCl$ und $FeCl_3$ verzeichnet, die bei den Versuchen mit zur vollständigen Lösung unzureichenden Mengen Wasser zusammengebracht wurden. Die vierte Kolumne gibt die Zeitdauer des Schüttelns an, die fünfte und letzte endlich den Eisengehalt der Lösung in Gewichtsprozenten nach erfolgtem Schütteln. Wie sich aus den angegebenen Zahlen ergibt, bleibt innerhalb der einzelnen Versuche bei konstanter Temperatur die Zusammensetzung der Lösung bei dem Variieren des Bodenkörpers konstant. Es liegen also nach dem Satze von van't Hoff[1]) Mischkristalle vor.

Die Tabellen 1, 3 und 4 geben die bei 21° untersuchten Löslichkeitsisothermen für die Systeme Natriumchlorid-, Kaliumchlorid- und Cäsiumchlorid-Eisenchlorid wieder. Die Bedeutung der einzelnen Rubriken ist aus den Überschriften leicht zu ersehen. Die Kurven selbst sind dem Text eingefügt.

Tabelle 1.

Löslichkeitsbestimmungen an dem Salzpaar Natriumchlorid—Eisenchlorid bei 21°.

Versuchsnummer	Angewandte Substanz		Zusammensetzung der Lösung nach Gew.-%		Zusammensetzung der Lösung in Molen auf 100 Mole H_2O		Zusammensetzung des Bodenkörpers
	$FeCl_3$	$NaCl$	$FeCl_3$	$NaCl$	$FeCl_3$	$NaCl$	
1.	0 g	3·6 g	0	36·10	0	11·2	reines $NaCl$
2.	1·8	3·0	24·27	9·10	2·69	2·80	Mischkristalle
3.	3·6	2·5	25·40	8·45	2·81	2·60	Mischkristalle
4.	5·5	2·0	26·40	5·25	2·93	2·54	Mischkristalle
5.	7·2	1·5	38·15	3·90	4·23	1·22	Mischkristalle
6.	9·0	1·0	45·38	2·45	5·03	0·75	Mischkristalle
7.	10·8	0·5	46·75	2·11	5·18	0·65	Mischkristalle
8.	10·8	0·2	—	—	—	—	
9.	10·8	0	83·39	0	9·3	0	reines $FeCl_3$

[1]) Siehe Seite 86.



Tabelle 2.

Löslichkeitsbestimmungen an dem Systeme Natriumchlorid—Eisenchlorid bei verschiedenen Temperaturen.

Versuchs-nummer	Temperatur	Angewandte Substanz in g $FeCl_3$	$NaCl$	Zeitdauer des Schüttelns in Stunden	*Fe*-Gehalt der Lösung in %
1.	10°	40	20		15·2
2.	10	60	20	4	15·2
3.	10	100	20		15·16
4.	20	60	20		16·2
5.	20	80	20	5	16·18
6.	20	100	20		16·2
7.	30	70	30		17·7
8.	30	90	30	12	17·6
9.	30	110	30		17·67
10.	50	30	20	12	23·5
11.	50	45	20		23·9
12.	40	35	30	9	25·4
13.	40	50	30		25·5
14.	30	30	20	9	23·8
15.	30	45	20		24·0
16.	17·6	30	20	9	24·47
17.	17·6	50	20		24·5

In den Versuchen 1—9 wurde Ferrichlorid-Dodekahydrat, in den übrigen anhydrisches Salz verwendet.

Tabelle 3.

Bestimmung der Löslichkeiten von Chlorkalium—Eisenchloridgemischen bei 21°.

Versuchs-nummer	Angewandte Substanz in g		Zusammensetzung der Lösung in Gew.-%		Zusammensetzung der Lösung in Molen		Zusammensetzung des Bodenkörpers
	$FeCl_3$	KCl	$FeCl_3$	KCl	$FeCl_3$	KCl	
1.	0	35	0	34·97	0	8·45	KCl
2.	13	28	13·44	24·45	1·49	5·90	Mischkristalle
3.	18	21	23·18	16·54	2·57	3·99	„
4.	23	18·5	28·05	11·69	3·11	2·82	„
5.	28	16	35·72	11·68	3·96	2·82	„
6.	31	10·5	36·62	11·19	4·06	2·70	Doppelsalz
7.	36·2	9	37·35	13·67	4·14	3·30	„
8.	41·5	8	42·03	7·88	4·66	1·90	„
9.	46·5	6	51·69	7·54	5·73	1·82	„
10.	52	0·5	—	—	—	—	
11.	155	0	83·89	0	9·3	0	$FeCl_3$

Tabelle 4.

System Cäsiumchlorid—Eisenchlorid.

Versuchs-nummer	Angewandte Substanz in g		Zusammensetzung der Lösung in Gew.-%		Zusammensetzung der Lösung in Molen		Zusammensetzung des Bodenkörpers
	$FeCl_3$	$CsCl$	$FeCl_3$	$CsCl$	$FeCl_3$	$CsCl$	
1.	0	65	0	65·00	0	6·95	$CsCl$
2.	0·6	11·6	0·45	55·18	0·05	5·9	$FeCl_3 . 3\,CsCl$
3.	1·4	10·2	2·1	52·38	0·23	5·6	$. H_2O$
4.	2·2	8·8	5·24	51·44	0·57	5·5	"
5.	2·0	7·4	7·8	47·70	0·86	5·1	$FeCl_3 . 2\,CsCl$
6.	3·8	6·0	8·93	41·15	0·99	4·4	$. H_2O$
7.	4·6	4·6	15·34	25·25	1·70	2·7	"
8.	5·4	2·8	21·65	14·96	2·40	1·6	"
9.	6·2	1·4	27·96	8·42	3·10	0·9	"
10.	35	0·2	48·71	0·94	5·40	0·1	"
11.	35	0	83·89	0	9·30	0	$FeCl_3$

Zusammensetzung des Bodenkörpers.

Versuchs-nummer	*Fe*	*Cl*	*Cs*	Versuchs-nummer	*Fe*	*Cl*	*Cs*
2.	8·2	30·9	—	7.	11·1	34·28	51·2
3.	8·15	30·8	58·1	8.	10·9	34·3	51·25
4.	8·16	30·8	58·09	9.	10·9	—	—
5.	11·05	34·1	—	10.	10·9	34·28	—
6.	10·9	—	—				

Bestimmung der Bildungstemperaturen der Doppelsalze mit Hilfe des Dilatometers.

Die dilatometrischen Messungen wurden in bekannter Weise mit einem Apparate ausgeführt, dessen Kapillarröhre mittels eines konischen Schliffes auf den untern erweiterten, zur Aufnahme der Substanz bestimmten Teil luftdicht aufzusetzen war. Diese Vorrichtung diente zur bequemern Füllung. Das Dilatometer wurde mit einer Mischung der beiden Einzelsalze, welche in dem der Zusammensetzung des Doppelsalzes entsprechenden Verhältnisse angewandt wurden, und einer geringen Menge des betreffenden Doppelsalzes beschickt. Als Sperrflüssigkeit diente Paraffinöl. Der Apparat wurde nicht evakuiert, sondern blieb an seinem obern Ende offen. Um nicht durch Schwankungen des Luftdruckes gestört zu werden, wurden nur solche Messungen miteinander verglichen, welche im Laufe desselben Tages vorgenommen wurden.

Es wurde zunächst der Stand des Ölniveaus von 10 zu 10° ermittelt, und nachdem eine abnorme Ausdehnung beobachtet war, der

Umwandlungspunkt in bekannter Weise durch abwechselndes Erhöhen und Sinkenlassen der Temperatur in immer engere Grenzen eingeschlossen.

Die bei solchen Versuchen auftretenden, oft sehr störenden Verzögerungserscheinungen machten sich in unserm Falle vornehmlich bei der Untersuchung der Bildungstemperatur des gelben Cäsiumchloriddoppelsalzes bemerkbar. Wir haben infolgedessen vorläufig auf die Bestimmung dieses Punktes verzichten müssen. Die Ergebnisse unserer Versuche sind folgende.

Dilatometrische Messungen an dem Salzpaar *NaCl—FeCl*$_3$.

Wie nach den Löslichkeitsbestimmungen an diesem Systeme vorauszusehen war, liess sich auch dilatometrisch keine für eine Umwandlung sprechende anomale Ausdehnung innerhalb der untersuchten Temperaturgrenzen beobachten. Die Dilatation erfolgte durchaus stetig.

Temp.	Niveauhöhe	Differenz
3°	214	
13	226·1	12·1
23	238·1	12·0
33	250·15	12·05
43	262·2	12·05
53	274·2	12·0
63	286·2	12·0

Das Salzpaar *KCl—FeCl*$_3$.

Temp.	Niveauhöhe	Differenz
10°	266	
20	278·5	12·5
30	297	18·5
40	310	13·0
50	322	12·0

Wie aus diesen Zahlen hervorgeht, ist die Ausdehnung zwischen 20 und 30° beträchtlich grösser als in den andern Intervallen. Wir schlossen den Punkt zunächst zwischen 20 und 25° ein, sodann zwischen 20 und 23°. Die folgende kleine Zusammenstellung bringt die endgültigen Beobachtungen.

Zeit	Temp.	Niveauhöhe
—	20°	285
10h 30	22°	287·5
11	„	286·5
11 45	„	285
12 15	22·5	288
12 45	„	289
1 15	„	290

Während also bei 22° das Niveau fortgesetzt noch sinkt, tritt bei 22·5° ein andauerndes Steigen ein. Der gesuchte Umwandlungspunkt für die Bildung des Doppelsalzes $FeCl_3 . 2KCl . H_2O$ aus seinen Komponenten liegt also zwischen 22 und 22·5°.

Das System $CsCl—FeCl_3$.

10°	231·5	
		11·5
20	243	
		12
30	255	
		20·5
40	275·5	
		11·5
50	286	

In diesem Falle findet starke Ausdehnung zwischen 30 und 40° statt. Die endgültigen Messungen ergaben.

Zeit	Temp.	Niveauhöhe
—	39°	264
11h	39·5	265
11 30	„	264
12 30	„	262
2	39·8	265·8
2 50	„	267·5

Das rote Doppelsalz $FeCl_3 . 2CsCl . H_2O$ entsteht also aus seinen Einzelsalzen zwischen 39·5 und 39·8°.

Anhang.

Über die Löslichkeit des reinen Cäsiumchlorids in Wasser.

In den kleinen Glasröhren, welche auch zur Löslichkeitsbestimmung des Cäsium-Eisendoppelchlorids gedient hatten (siehe S. 93), wurden kleine Mengen Wasser mit einem Überschuss des Salzes mehrere Stunden im Thermostaten geschüttelt. Die zur Analyse erforderlichen Proben wurden wieder mittels Pipetten, die an ihrem untern Ende kleine Filtriervorrichtungen trugen, entnommen. Die Lösung wurde zur Trockene verdampft und das zurückbleibende Cäsiumchlorid nach vorsichtigem Erwärmen über freier Flamme gewogen. Die für die Kontrollanalyse bestimmte Probe entnahmen wir stets mindestens eine Stunde später als die erste Menge, um ein Kriterium für vollständige Sättigung zu besitzen. Die graphische Darstellung der Löslichkeitskurve ergibt genau eine Gerade.

In der Zwischenzeit hat Foote[1]) die Löslichkeit des Cäsiumchlorids in Wasser bei 25° untersucht. Der von ihm gefundene Wert (65·5) fällt ebenfalls genau auf unsere Gerade (siehe Fig. 5).

[1]) Amer. chem. Journ. **30**, 339 (1903).



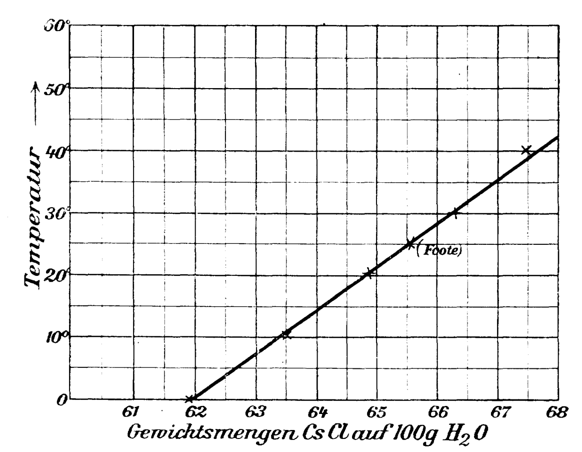


Fig. 5.

Es ergaben sich folgende Zahlen: Die gesättigte Lösung enthält bei

Temp.	Gew.-% $CsCl$	Mole $CsCl$ auf 100 Mole H_2O	1 Mol $CsCl$ bedarf H_2O in Molen
0·3°	61·9	6·61	15·12
10	63·5	6·78	14·74
20	64·9	6·93	14·42
30	66·3	7·08	14·11
40	67·4	7·19	13·90

Zusammenfassung der Resultate.

1. Es wurde durch Löslichkeits- und dilatometrische Messungen nachgewiesen, dass zwischen Natriumchlorid und Eisenchlorid in dem Temperaturintervall von 0 bis 60° keine Doppelsalzbildung statthat.

2. Kaliumchlorid bildet mit Ferrichlorid bei der untersuchten Temperatur nur das eine Doppelsalz $FeCl_3.2KCl.H_2O$. Ist Chlorkalium im Überschuss vorhanden, so treten Mischkristalle auf. Der Umwandlungspunkt für die Entstehung der Doppelverbindung aus den Einzelsalzen liegt zwischen 22 und 22·5°.

3. Im Falle des Cäsiumchlorids sind bei 21° zwei Doppelsalze beständig. Aus einem Überschuss des Cäsiumchlorids kristallisiert das Salz $FeCl_3.3CsCl.H_2O$, aus einem Überschuss von Eisenchlorid das Salz $FeCl_3.2CsCl.H_2O$. Die von P. T. Walden beschriebene Verbindung $FeCl_3.CsCl.{}^1/_2H_2O$ konnte unter den von uns innegehaltenen Versuchsbedingungen nicht isoliert werden. Die Bildungstemperatur für das rote Doppelsalz vom Typus 1:2 liegt zwischen 39·5 und 39·8°.

4. Es wird die Löslichkeitskurve für reines Cäsiumchlorid in Wasser mitgeteilt.

Aus dem II. chemischen Laboratorium der Universität Berlin.



Über Spektralregelmässigkeiten und das Atomgewicht des Radiums.

Von

G. Rudorf.

(Mit 1 Figur im Text.)

Im Anschluss an ihre Untersuchungen über die Bogenspektren der Metalle haben Kayser und Runge für die Alkalien die bekannte Beziehung aufgestellt:

$$\frac{d}{A^2} = \text{konstant},$$

wo A das Atomgewicht des Elements und d die Schwingungsdifferenz der Linienpaare der Serien ist.

Die Beziehung soll auch innerhalb jeder andern Gruppe des Mendelejewschen Systems angenähert gelten. Der Wert der Konstante variiert von einer Gruppe zur andern.

Die Tabelle 1 gibt eine Zusammenstellung der Werte A, d und $\frac{100\,d}{A^2}$ für die Elemente, in deren Spektren Paare vorkommen. Die Tabelle 2 enthält die Elemente, welche Triplets in ihren Spektren aufweisen. In der Rubrik d_1 sind die Schwingungsdifferenzen der beiden ersten Linien und unter d_2 die Differenzen der ersten und dritten Linien der Triplets eingetragen. Die Spalte d_3 enthält die Differenzen für die Paare, die noch in den Spektren der Elemente der zweiten Gruppe vorkommen, welche von Runge und Paschen im magnetischen Felde zerlegt worden sind.

Bei allen Elementen, ausser Gallium, herrscht kein Zweifel darüber, dass die angeführten Werte die richtigen und vergleichbaren sind.

Bei Gallium waren nur die Linien λ 4172·25 und λ 4033·19 bekannt. Die Schwingungsdifferenz ist 826·4, und Rydberg[1]) nahm an, dass diese Linien ein Paar bildeten, und berechnete dann das ganze Spektrum. Die so erhaltenen Werte können freilich wenig exakt sein. Sie sind, wie folgt:

---

[1]) Kon. Sv. vet.-skap. Akad. Handl. **23,** (II), 1—155 (1890).

Tabelle 1.

	A	d	$\frac{100\,d}{A^2}$
Na	23·05	17	3·20
K	39·15	57	3·73
Rb	85·4	234	3·22
Cs	132·9	545	3·08
Cu	63·6	249	6·15
Ag	107·93	921	7·90
Au	197·2	3817	10·12
Al	27·1	112	15·25
Ga	70	826	16·85
In	114	2213	17·05
Tl	204·1	7795	18·71

Tabelle 2.

	A	$d_1 A$	$\frac{100\,d_1}{A^2}$	d_2	$\frac{100\,d_2}{A^2}$	d_3	$\frac{100\,d_3}{A^2}$
Mg	24·36	41	6·93	61	10·30	91·7	15·5
Ca	40·1	106	6·58	158	9·80	223	13·85
Sr	87·6	394	5·12	581	7·55	801	10·45
Ba	137·4	—	—	—	—	1691	8·95
Zn	65·4	389	9·10	579	13·55	871	20·4
Cd	112·4	1171	9·27	1713	13·55	2484	19·65
Hg	200·0	4633	11·58	6401	16·0	9835 (?)	24·55
O	16·00	3·7	1·44	5·78	2·25		
S	32·06	18·2	1·77	29·3	2·85		
Se	79·2	103·7	1·65	147·8	2·35		

für die erste Nebenserie:

6791·9	2965·9	2504·9
6428·8	2894·5	2453·8

für die zweite Nebenserie:

4189·5	2747·2	2436·1
4048·5	2685·8	2387·7

Unter den Messungen von Exner und Haschek[1]) befindet sich bei Gallium ein Paar λ 2944·39 und λ 2874·32 mit $d = 827$, welches wohl das von Rydberg berechnete Paar λ 2965·9 und λ 2894·5 darstellen kann. Sonst sind keine Paare mit dieser Schwingungsdifferenz vorhanden. Die Messungen erstrecken sich über das Gebiet $\lambda\lambda$ 2481—4172 im Funkenspektrum. Das sichtbare Spektrum ist von Lecoq de Boisbaudran[2]) gemessen worden. (Diese Abhandlung scheint in Vergessen-

[1]) Wellenlängentabellen II, 58 (1902). [2]) Compt. rend. **114,** 815 (1892).

heit geraten zu sein, da sie nirgends erwähnt wird, z. B. nicht in Fehlings „Handwörterbuch", nicht in Kaysers „Handbuch der Spektroskopie", nicht in Dammers „Handbuch der anorg. Chemie" usw.)

Die Messungen sind zwar ziemlich inexakt, aber immer noch brauchbar. Es befinden sich darunter zwei Linien $\lambda\,4993{\cdot}3$ und $\lambda\,4864{\cdot}6$ mit $d = 843$ und zwei $\lambda\,6326{\cdot}7$ und $\lambda\,5994{\cdot}9$ mit $d = 875$. Die beiden ersten dürften vielleicht bei genauerer Messung die Differenz 827 besitzen, aber ob dies bei den beiden letzten der Fall sein würde, soll dahingestellt bleiben.

Wir können aber aus den Messungen von Exner und Haschek mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit annehmen, dass die Zahl 827 für das Galliumspektrum massgebend ist. Sie ist daher in Tabelle 1 mit angeführt worden.

Aus den Tabellen 1 und 2 ist ersichtlich, dass der Wert $\frac{100\,d}{A^2}$ doch nicht konstant ist, und Runge und Precht[1]) machen darauf aufmerksam, dass man bessere Resultate erhält, wenn man eine andere, und zwar für jede Gruppe verschiedene Potenz (n) von A wählt. Ich habe für jede Gruppe diesen n-Wert folgendermassen berechnet.

Setzen wir $\frac{100\,d}{A^n} = x$, dann folgt:

$$2 + \log d = \log x + n \log A.$$

Aus allen Kombinationen je zweier Gleichungen für Elemente derselben Gruppe wurde n berechnet. Man erhält z. B. für die Alkalien vier Gleichungen und daher sechs Werte für n. Aus diesen Werten wurde dann das arithmetische Mittel genommen. Mittels Wahrscheinlichkeitsrechnung würde man vielleicht einen passendern Wert für n erhalten, aber es lohnt sich nicht, aus später zu ersehenden Gründen, diese mühsame Berechnung auszuführen.

Die Tabelle 3 enthält die berechneten Werte für n.

Man ersieht hieraus, dass n keine ganze Zahl ist, was schon Runge und Precht bemerkt haben, aber auch, dass die einzelnen Werte vom Mittel stark abweichen. Es kann also die Beziehung $\frac{100\,d}{A^n} = x$ (konst.) nur annähernd gelten. Nimmt man sie als richtig an, so folgt $2 + \log d = \log x + n \log A$, d. h. man würde beim Auftragen von $\log d$ und $\log A$ in einem Koordinatensystem eine gerade Linie erhalten. Durch Extrapolation könnten dann andere Werte berechnet werden.

[1]) Physik. Zeitschr. **4**, 285—287 (1903). — Phil. Mag. (6) **5**, 476—481 (1903) — Astrophysik. Journ. **17**, 232—238 (1903). — Ann. d. Physik [4] **10**, 655—667 (1903).



Tabelle 3.

Gruppe I.		Gruppe II.		Gruppe III.	
(*a*)	*n*	(*a*)	*n*	(*a*)	*n*
Aus *Na* und *K*	2·29	Aus *Mg* und *Ca*	1·783	Aus *Al* und *Ga*	2·10
Na und *Rb*	2·01	*Mg* und *Sr*	1·693	*Al* und *In*	2·08
Na und *Cs*	1·975	*Mg* und *Ba*	1·684	*Al* und *Tl*	2·105
K und *Rb*	1·81	*Ca* und *Sr*	1·636	*Ga* und *In*	2·02
K und *Cs*	1·845	*Ca* und *Ba*	1·645	*Ga* und *Tl*	2·10
Rb und *Cs*	1·907	*Sr* und *Ba*	1·660	*In* und *Tl*	2·16
Mittel	1·97	Mittel	1·683	Mittel	2·09
(*b*)		(*b*)		Gruppe IV.	
Aus *Cu* und *Ag*	2·475	Aus *Zn* und *Cd*	2·035	Aus *O* und *S*	2·29
Cu und *Au*	2·41	*Zn* und *Hg*	2·215	*O* und *Se*	2·08
Ag und *Au*	2·36	*Cd* und *Hg*	2·48	*S* und *Se*	1·925
Mittel	2·41	Mittel	2·24	Mittel	2·10

Bemerkung. Die Werte bei II (a) wird aus d_3 der Tabelle 2, die bei II (b) aus d_1 derselben Tabelle berechnet.

Das haben Runge und Precht für Radium getan und das Atomgewicht 258 erhalten. Frau Curie[1]) fand experimentell 225, und daher meinen Runge und Precht, dass dem von Frau Curie benutzten Radiumchlorid etwas Chlorbaryum beigemischt war, denn Rinne[2]) hat gezeigt, dass $RaBr_2$ mit $BaBr_2$ isomorph ist. Diese Vermutung wird dadurch gestützt, dass sich im Spektrum zwei Baryumlinien vorfanden. Immerhin müsste dann ca. 20 % (!) $BaCl_2$ in dem Präparat gewesen sein, was aber kaum möglich ist. Wäre $CaCl_2$ vorhanden gewesen, so hätten 5—6 % genügt. Frau Curie gab damals an, dass der Wert 225 wohl bis auf eine Einheit genau sei. Wenn auch diese Angabe vielleicht etwas übertrieben ist, so ist es unwahrscheinlich, dass ihre Bestimmung um mehr als 30 Einheiten falsch ist. Es fragt sich also, worauf dieser Mangel an Übereinstimmung zurückzuführen ist.

Vor allem verliert eine Aufzeichnung, bei der die Logarithmen von Zahlen benutzt werden, erheblich an Genauigkeit. Nehmen wir z. B. eben die Zahlen 225 und 258. Die Logarithmen sind 2·3522 und 2·4116, während die Differenz 0·0594 beträgt, d. h. ca. $^1/_{20}$ Einheit in der Differenz der Logarithmen macht schon 20 Einheiten in den Zahlen selbst aus. Durch kleine Drehungen kann also bei einer weiten Extrapolation leicht ein ganz falsches Resultat erhalten werden, was auch Runge und Precht betonen. Man kann aber natürlich eine Formel berechnen, die mit den bekannten Werten am besten im Einklang steht. Setzen wir $n = 1{\cdot}683$ und berechnen $\log x$ aus dem Wert für Stron-

[1]) Compt. rend **135,** 161—163 (1903).
[2]) Centralblatt für Mineralogie 1903, 134—141.

tium, so folgt $x = 1{\cdot}6344$. Hieraus erhalten wir die Formel:

$$2 + \log d_3 = 1{\cdot}6344 + 1{\cdot}683 \log A,$$

oder:

$$\log A = 0{\cdot}2166 + 0{\cdot}5941 \log d_3. \qquad \text{(I)}$$

Runge und Precht haben die Formel (II) berechnet:

$$\log A = 0{\cdot}2005 + 0{\cdot}5997 \log d_3. \qquad \text{(II)}$$

Für Radium ist $d_3 = 4858{\cdot}5$, $\log d_3 = 3{\cdot}6864$; und A aus (I) berechnet 255·1 und aus (II) 257·8. Diese Werte stimmen genügend miteinander überein. Folgende Tabelle 4 gibt eine Zusammenstellung der Werte der aus den Gleichungen (I) und (II) berechneten und der experimentell bestimmten Atomgewichte.

Tabelle 4.

	A (berechnet)		A (gefunden)	Differenzen	
	I	II		$A_{\mathrm{I}} - A_{\mathrm{gef.}}$	$A_{\mathrm{II}} - A_{\mathrm{gef.}}$
Mg	24·13	23·84	24·36	— 0·23	— 0·52
Ca	40·91	40·6	40·1	+ 0·81	+ 0·5
Sr	87·42	87·5	87·6	— 0·18	— 0·1
Ba	136·3	136·9	137·4	— 1·1	— 0·5
Ra	255·1	257·8	225	+ 30·1	+ 32·8

Aus den letzten Spalten ist ersichtlich, dass die Differenzen zwischen berechneten und gefundenen Werten viel zu gross sind, da d sehr genau bekannt, und A bis auf die erste Dezimalstelle sicher ist. Hieraus dürfen wir wohl den Schluss ziehen, dass die lineare Beziehung zwischen $\log d$ und $\log A$ den tatsächlichen Verhältnissen nicht genau genug entspricht, um eine weite Extrapolation zu erlauben. Jedenfalls ist es ziemlich gewagt, den Wert 258 zu andern Berechnungen zu benutzen, wie es Runge und Precht in ihrer schönen Arbeit über die Wärmeabgabe des Radiums getan haben.

Ramsay[1]) hat in seinem im vorigen Jahre in Kassel gehaltenen Vortrage gesagt, es sei nicht unwahrscheinlich, dass Radium aus Uran in den Mineralien entstanden ist, unter gleichzeitiger Bildung von Helium. Das würde natürlich den Wert 258 ohne weiteres ausschliessen. Setzen wir $U = 238{\cdot}5$ und $Ra = 226{\cdot}5$, so wäre die Differenz $= 12$, d. h. 3.4. Mit andern Worten, ein Atom *Ra* würde aus einem Atom *U* unter gleichzeitiger Bildung von drei Atomen *He* entstehen.

Mir scheint aber noch ein wichtigerer Einwand gegen den Wert 258 in folgender Überlegung zu liegen.

Wäre $Ra = 258$, dann würde es in die Reihe unter *Th* und *U* im periodischen System fallen, und zwar dann in die Spalte *Zn*, *Cd*,

[1]) Der folgende Passus steht nicht in der gedruckten Broschüre.

Hg und nicht mehr in die Spalte *Ca, Sr, Ba*, wo es aber sicher hingehört. Dies scheint mir zugunsten des niedrigen Wertes zu sprechen und zu zeigen, dass Runge und Precht durch ihre Arbeit selbst den Beweis geliefert haben, dass Radium das Atomgewicht 258 nicht besitzen kann.

Watts[1]) hat auf eine andere Weise das Atomgewicht zu 225 berechnet, doch hat er dabei, wie mir Prof. Runge in Kassel freundlichst mitteilte, die falschen Linien herausgesucht[2]). Es ist daher seine Berechnung wertlos. Gegen die Beziehung $\log A = a + b \log d$ sind noch andere Einwände zu erheben. Aus der Figur, welche Runge und Precht ihrer Abhandlung beigefügt haben, ist leicht zu ersehen, dass Bor und Kalium von den geraden Linien ziemlich entfernt sind. Um Bor auf die Linie *Al, Ga, In, Tl* zu bringen, müsste das Atomgewicht um etwa 0·75 Einheiten niedriger sein. Um dagegen Kalium auf die Alkalienlinie zu bringen, müsste sein Atomgewicht um fast drei Einheiten höher sein. Doch sind sicher die Atomgewichte von *K* und *B* um so viel nicht falsch. Runge und Precht meinen, dass die Abweichung des Kaliums von der geraden Linie mit den relativen Atomgewichten von Kalium und Argon zusammenhängt. Betrachtet man aber die Reihe *A* 39·9, *K* 39·15, *Ca* 40·1, so sieht man, dass das Atomgewicht von *K* nicht zu niedrig ist, sondern *A* zu hoch, um mit dem periodischen System im Einklang zu stehen. Kalium steht zweifellos zwischen *A* und *Ca*; das Atomgewicht von *Ca* ist durch die neuern Versuche von Hinrichsen und von Richards in einwandsfreier Weise zu 40·1 ermittelt worden. Also könnte *K* höchstens 40 sein, während die gerade Linie ca. 42 verlangt.

Hiermit dürfte wohl der Beweis gebracht sein, dass die Logarithmen der Atomgewichte mit denen der Schwingungsdifferenzen nicht geradlinig zusammenhängen, und dass daher eine weite Extrapolation zu falschen Resultaten führen kann. Infolgedessen ist dann das von Frau Curie bestimmte Atomgewicht 225, sicherer als das berechnete 258.

Ich habe nun nach andern Regelmässigkeiten gesucht und dabei einiges gefunden, was nicht ganz ohne Interesse sein dürfte. Es wurde untersucht, wie der Wert von $\frac{100\,d}{A^2} = x$ von A abhängt. Indem x als Ordinate und A als Abszisse gewählt wurde, erhielt ich schliesslich die beigefügte Reihe von Kurven.

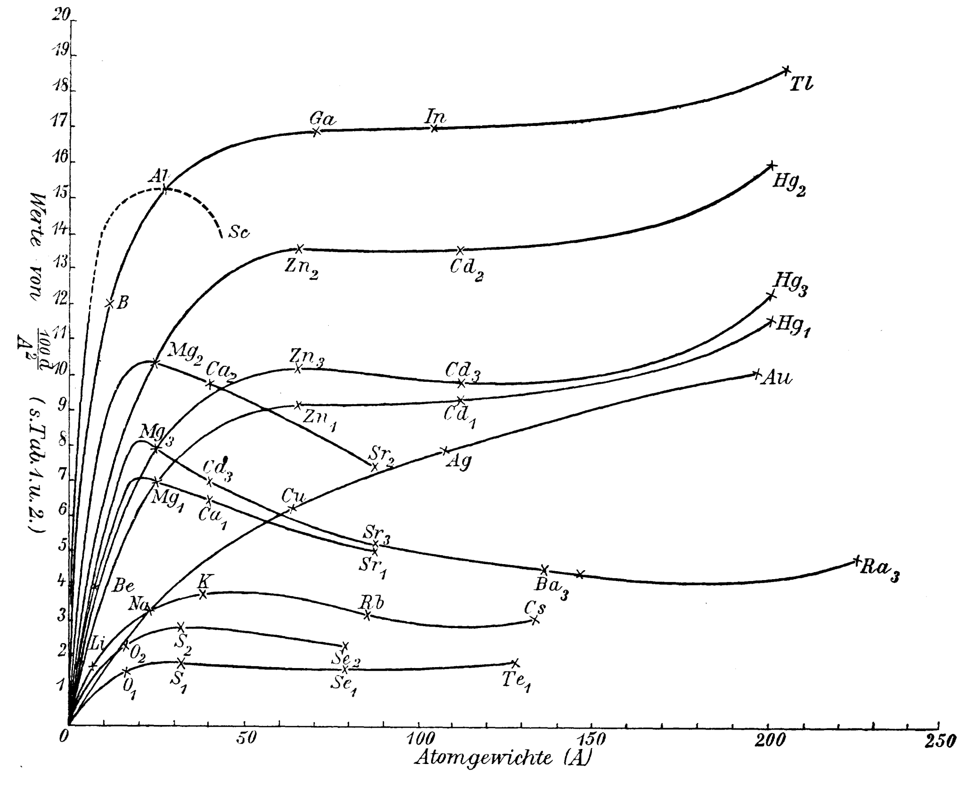
Bor gibt nur zwei Linien im Funken- und Bogenspektrum. Sie haben die Wellenlängen λ 2496·87 und λ 2497·79. Die Schwingungsdifferenz ist 14·7, woraus $x = 12{\cdot}13$ für Bor, wenn man annimmt, dass

[1]) Phil. Mag. (6) **6,** 64—66 (1903).

[2]) Siehe auch Runge, Phil. Mag. (6) **6,** 698—701 (1903) und Nachtrag I.

diese beiden Linien wirklich mit den Paaren von *Al*, *Ga*, *In* und *Tl* vergleichbar sind, was auch wohl gestattet ist.[1])

Die Kurve für diese Elemente ist dann ganz glatt und geht ungezwungen durch den Koordinatennullpunkt. Ebenso ist es bei den Kurven für die Elemente *Mg, Zn, Cd* und *Hg*. Setzt man die Kurve *Cs, Rb, K, Na* rückwärts fort, so geht diese auch durch den Nullpunkt. Das gleiche gilt für *O, S, Se*. Die Teile der Kurven 0, Mg_1, Ca_1, Sr_1 und 0, Mg_2, Ca_2, Sr_2 vor *Mg* sind natürlich ganz hypothetisch. Es



scheint mir aber doch berechtigt zu sein, die ganze Kurve aus Analogie mit *Na—Cs* zu zeichnen. Die Kurven haben zweifelsohne die Tendenz, wieder nach der *A*-Achse zurückzukehren. Mathematisch lässt sich die Frage nicht entscheiden. Mit abnehmendem Atomgewicht wird *d* offenbar kleiner, um wohl für $A = 0$, Null zu werden. Wir würden also den unbestimmten Ausdruck $\frac{0}{0}$ erhalten. Interessant ist, dass *Mg* ebenso gut auf die Kurve 0, *Mg*, *Zn*, *Cd*, *Hg*, als auf die Kurve 0, *Mg*, *Ca*, *Sr*, *Ba* passt, was man auch aus seinen chemischen Eigenschaften

[1]) Über Bor, siehe noch Nachtrag II.

verlangen dürfte. Es könnte also der Satz von Kayser[1]), wonach „*Mg* jedenfalls zu den alkalischen Erden zu setzen ist, nicht zu *Zn*, *Cd*, *Hg*" modifiziert werden. Ebenso interessant ist die Tatsache, dass die Kurve 0, *Cu*, *Ag*, *Au* die Kurve 0, *Na*, *K*, *Rb*, *Cs* in dem Punkt *Na* schneidet, was auch im Einklang mit dem periodischen System zu stehen scheint. Die Kurven 0—*Tl*, 0—*Hg*, 0—*Au* haben alle eine ähnliche Gestalt und gehen nach ∞ hin. Die Elemente auf ihnen gehören sämtlich zu den Nebengruppen des periodischen Systems.

Die Kurven 0—*Sr*, 0—*Cs*, 0—*Se* haben eine andere, aber unter sich wieder ähnliche Gestalt. Sie enthalten die Elemente der Hauptgruppen.

Nun stellt sich die Frage: Wie setzen sich diese letztern Kurven fort? Streben sie nach der *A*-Achse, oder gehen sie auch später ∞ weit von dieser weg? Auch hier lässt sich die Frage mathematisch nicht beantworten, da der unbestimmte Ausdruck $\frac{\infty}{\infty}$ resultiert.

Das vorhandene Material spricht zugunsten der letztern Annahme. Die Gründe sind wie folgt:

1. Die Kurve der Alkalien zeigt schon ohne weiteres die Tendenz.

2. Im Spektrum des Tellurs habe ich sieben Paare mit $d = 297$, zwei mit $d = 285$ und drei mit $d = 200$ gefunden. Triplets konnte ich keine finden. Das ist aber nicht zu verwundern, da bei *Ba* die Triplets auch fehlen. Die am häufigsten wiederkehrende Differenz ist 297, woraus $\frac{100\,d}{A^2} = x = 1{\cdot}83$, d. h. ein grösserer Wert als der für *Se* (1·65). Die Kurve steigt also wieder.

3. Die gebrochene Kurve 0, Mg_3, Ca_3, Sr_3, Ba_3, Ra_3 enthält die Werte für d_3 (Tabelle 2). Um die Figur nicht zu gross zu gestalten, sind die Werte für $\frac{100\,d}{A^2}$ halbiert worden. Aus dem früher Gesagten darf wohl angenommen werden, dass das Atomgewicht von *Ra* ca. 225 ist, und da $d_3 = 4858{\cdot}5$, so folgt $\frac{100\,d_3}{A^2} = 9{\cdot}63$, also grösser als bei *Ba*. Es herrscht daher wenig Zweifel, dass die Kurve der alkalischen Erden wieder steigt.

Was nun die physikalische Bedeutung dieser Kurven ist, oder ob sie überhaupt eine solche Bedeutung haben, kann ich nicht entscheiden. Die Kurven scheinen alle unsymmetrische Kurven dritter Ordnung zu sein. Wenn die gefundenen Beziehungen nicht rein zufällig sind, dann könnte man den Wert von *d* für *Sc* innerhalb gewisser Grenzen schätzen.

[1]) Handbuch der Spektroskopie II, 591 (1902).



Die vollkommene hypothetische gestrichelte Kurve 0, *Al*, *Sc* muss, da *Sc* zur Hauptgruppe gehört, eine ähnliche Gestalt wie die Kurven 0, *Mg*, *Ca*, *Sr* und 0, *Na*, *K*, *Rb*, *Cs* haben. Der Wert für *Sc* von $\frac{100\,d}{A^2}$ wäre dann ca. 14, und da $A = 44$, so folgt $d =$ ca. 270, d. h. man könnte zwischen 250 und 300 oder jedenfalls in der Gegend suchen. Das Spektrum ist aber ziemlich linienreich, und es wäre daher die Arbeit eine sehr mühsame und zeitraubende, da erst alle Wellenlängen auf Schwingungszahlen umgerechnet und dann die Differenzen berechnet werden müssen.

Ferner können durch Interpolation die Werte für *Li* und *Be* angenähert berechnet werden.

Für Lithium wird aus der Kurve für $\frac{100\,d}{A^2}$ der Wert ca. 1·7 erhalten, und da $A = 7{\cdot}03$, so folgt $d = 0{\cdot}84$. Hagenbach[1]) hat geglaubt, im Lithiumspektrum die Paare bei der Linie 4603 der ersten Nebenserie gefunden zu haben. Er gibt für die beiden Wellenlängen die Werte λ 4603·04 und λ 4602 an. Die Schwingungszahlen sind 21724·8 und 21729·7, also $d = 5{\cdot}1$. Dieser Wert stimmt mit dem von mir berechneten garnicht, was aber, wie ich glaube, daher rührt, dass Hagenbach die Paare eben nicht gefunden hat. Eine ähnliche Ansicht hat Ramage[2]) ausgesprochen.

Hagenbach selbst sagte, dass der Wert für $\frac{100\,d}{A^2}$ von denen der andern Alkalien ganz verschieden wäre. Er berechnet sich zu ca. 10, während er bei den andern Alkalien in der Nähe von 3 liegt. Kayser und Runge hatten 0·76 *A.E* als die wahrscheinliche Differenz der Wellenlängen der Paare für die rote Linie angegeben. Dies würde einer Schwingungsdifferenz von ca. 5·5 entsprechen.

Aus dem von mir geschätzten Wert von 0·84 für *d* würden sich die Wellenlängen zu λ 4603·04 und λ 4602·87 mit einer Differenz von nur 0·17 *A.E* berechnen, d. h. die Linien wären sehr schwer trennbar, besonders dann, wenn sie ziemlich breit und lichtstark sind, wie es auch bei den Linien der ersten Nebenserie meist der Fall ist. Es spricht noch anderes dafür, dass Hagenbachs Linien kein Paar bilden. Sie haben nicht den richtigen Intensitätsunterschied, und die mit kleinerer Wellenlänge konnte nur umgekehrt erhalten werden, während die andere hell blieb. Bis also andere Linien im Lithiumspektrum untersucht worden sind, darf man wohl sagen, dass die Paare noch nicht gefunden

---

[1]) Ann. der Physik [4] **9**, 729—741 (1902).

[2]) Proc. Roy. Soc. **71**, 164—171 (1902).

sind. Für Beryllium erhalten wir d = ca. 3·31, doch muss dieser Wert der Steilheit der Kurve zwischen 0 und *Mg* wegen sehr unsicher sein. Das Spektrum ist von Rowland und Tatnall[1]) und von Exner und Haschek[2]) gemessen worden. Erstere arbeiteten im Bogen, letztere im Funken. Die Tabelle 5 enthält die Resultate.

Tabelle 5.

Berylliumspektrum.

	λ *R.* und *T.*	λ *E.* und *H.*	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$	d
1	4572·87	4572·88	21868·1	
2	3367·720	—	29693·7	
3	3321·486	3321·51	30107·0	2·4 (3, 4)
4	3321·218	3321·23	30109·4	
5	3131·200	3131·20	31936·6	6·6 (5, 6)
6	3130·556	3130·56	31943·2	
7	2986·547	—	33483·4	4·2 (7, 8)
8	2986·177	—	33487·6	
9	2898·352	—	34502·4	
10	2651·042	2650·71 (10, 11)	37721·0	9·0 (10, 11)
11	2650·414		37730·0	
12	2494·960	2494·75 (12, 13)	40080·8	6·9 (12, 13)
13	2494·532		40087·7	
14	2350·855	—	42537·8	
15	2348·698	2348·72	42576·5	2·4 (15, 16)
16	—	2348·58	42578·9	
17	2175·102	—	45974·9	

Rowland und Tatnall haben die Zugehörigkeit der Linien 2, 7, 8, 9, 14 und 17, die alle sehr schwach sind, zum Beryllium bezweifelt. Das scheint auch richtig zu sein, denn Exner und Haschek haben sie nicht gefunden, und ferner deutet der Wert von d für 7 und 8 daraufhin. Nach Rowland und Tatnall ist 15 vielleicht doppelt mit einem Abstand der Linien von 0·346 *A.E.* Exner und Haschek finden einen Abstand von nur 0·14 *A.E.*

Aus der Tabelle 5 ist ersichtlich, dass der Wert von 2·4 für d zweimal, der von 6·7 auch zweimal vorkommt. 6·7 ist zweimal so gross als der berechnete Wert von 3·3. Solche Paare kommen auch in den Spektren von *Mg*, *Ca* und *Sr* vor. Es sind diese die Linienpaare, zu welchen die des Radiums und Baryums gehören. Die Differenz 2·4 ist kleiner als 3·3. In den Spektren von *Ca* und *Sr* sind auch starke Paare mit kleinerer Schwingungsdifferenz als d beobachtet worden. Das ganze Spektrum des Berylliums ist aber noch zu unbekannt, um uns die Ziehung eines sichern Schlusses zu erlauben.

[1]) Astrophysik. Journ. **2**, 184 (1895).

[2]) Wellenlängentabellen II, 8 (1902).

Es sei noch zum Schluss auf den kolossal grossen Wert von x für Helium aufmerksam gemacht. Es ist bei He $d = 10{\cdot}07$, also $x = 62{\cdot}5$, ein Wert, der mehr als dreimal so gross als der für Thallium ist. Bis aber die Spektren der andern Gase Ne, A, Kr und X in bezug auf Serien untersucht worden sind, lässt sich hierüber nichts näheres sagen.

Kurze Zusammenfassung.

Es wurde im vorhergehenden gezeigt:

1. dass die Schwingungsdifferenzen (d) mit den Atomgewichten (A) nicht nach der Formel $\frac{d}{A^n} =$ konst. zusammenhängen, und:

2. dass daher die Formel $\log A = a + b \log d$ auch nicht genau gültig ist;

3. dass demzufolge eine weite Extrapolation der geraden Linie zu Irrtümern führen kann;

4. dass das Atomgewicht des Radiums vorläufig zu ca. 225 angenommen werden kann;

5. dass zwischen den Werten von $\frac{100\,d}{A^2}$ und A gewisse graphische Regelmässigkeiten bestehen, woraus die Werte von d für andere Elemente berechnet werden können. So ist z. B. für Li $d = 0{\cdot}84$, für Be $d = 3{\cdot}3$ und für Sc $d =$ ca. 250—300;

6. dass die Paare im Lithiumspektrum noch nicht gefunden worden sind.

Nachtrag I. zu Seite 105. Watts hat im Augustheft der Phil. Mag. dieses Jahres versucht, auf Runges Einwände zu antworten, und ist dabei zum Teil zu denselben Schlüssen gelangt als ich. Es befinden sich jedoch einige Stellen in seiner Abhandlung, die nicht einwandsfrei sind.

Nachtrag II. zu Seite 106. Seit der Darlegung des Manuskripts ist mir das grosse Werk von Eder und Valenta (Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse) zugesandt worden, worin sich eine aus dem Jahre 1893 stammende Abhandlung über das ultraviolette Funkenspektrum des Bors vorfindet. Es werden im ganzen sieben Paare und drei Einzellinien angeführt. Ein Paar ($\lambda\lambda$ 2267·0 und 2266·4), welches sie zur Hauptgruppe rechnen, hat die Schwingungsdifferenz $d = 11{\cdot}6$. Dieser Wert stimmt mit dem auf Seite 106 angeführten einigermassen überein. Die Schwingungsdifferenzen der andern Paare sind jedoch sehr verschieden.

London, Mai 1904.



Notiz
betreffend die Zersetzung des Antimonwasserstoffs.

Von

Alfred Stock.

Im ersten Hefte des vorliegenden Bandes dieser Zeitschrift, Seite 41, veröffentlichte Herr Bodenstein eine Abhandlung: „Autokatalyse in heterogenen Systemen", deren grössten Teil die Besprechung der Antimonwasserstoffzersetzung[1]) bildet, und welche im wesentlichen eine erweiterte Wiederholung der von Herrn Bodenstein schon an anderer Stelle[2]) gegebenen Darlegungen ist. Diese habe ich gemeinsam mit O. Guttmann bereits einer Besprechung unterzogen[3]), und ich begnüge mich, hier darauf hinzuweisen. Nur auf einen Punkt möchte ich noch einmal in aller Kürze eingehen.

Herr Bodenstein erörtert die Frage, ob die gemessene „Reaktionsgeschwindigkeit" die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion oder einer Diffusion sei, und misst dabei — mit vollem Rechte — dem Temperaturkoeffizienten grosse Bedeutung zu. Der Temperaturkoeffizient für den Zerfall des Antimonwasserstoffs ist bisher noch nicht bekannt; Herr Bodenstein zieht infolgedessen die früher angestellten Versuche beim Phosphor- und Arsenwasserstoff heran und meint, „diese zeigen durchaus den hohen „chemischen" Wert" der Temperaturkoeffizienten. Er schliesst daraus, dass es ein chemischer Vorgang ist, welcher den Charakter des Reaktionsverlaufes bestimmt.

Nun haben aber die fraglichen Temperaturkoeffizienten nicht den „hohen chemischen", sondern einen sehr „niedrigen physikalischen" Wert. Sie betragen für 10°[4]) 1·2 für den Phosphorwasserstoff und 1·23 für den Arsenwasserstoff. Van't Hoff hebt diesen Umstand noch besonders hervor, indem er sagt[5]): „Bedeutend weniger als Ver-

---

[1]) Stock und Guttmann, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 901 (1904).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 1361 (1904).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 1957 (1904).
[4]) van't Hoff, Vorlesungen 1898, I, 225.
[5]) Loc. cit. Seite 224.

dopplung zeigt nur die Zerlegung von Phosphor- und Arsenwasserstoff. Das hängt aber vielleicht mit der hohen Beobachtungstemperatur zusammen . . . .“

In der zweiten von mir mit O. Guttmann veröffentlichten Mitteilung (Seite 1959) war dieser Irrtum des Herrn Bodenstein bereits richtiggestellt worden. Herr Bodenstein hat davon aber jedenfalls bei der Abfassung seiner letzten Veröffentlichung noch keine Kenntnis gehabt; denn sonst würde er kaum glauben, „nachgewiesen zu haben, dass die Ansicht der Herren Stock und Guttmann, die von ihnen gemessene Geschwindigkeit sei die einer Diffusion, nicht einer chemischen Reaktion, zum mindesten verfrüht, wahrscheinlich aber falsch ist“.

Ich bemerke auch hier noch einmal, dass ich die theoretische Diskussion des Antimonwasserstoffzerfalles verschiebe, bis die Resultate der neuen, begonnenen, aber zeitraubenden Versuche vorliegen.

Berlin, I. Chemisches Institut der Universität.

Referate.

1. Bemerkungen über Elektrodenpotentiale von F. Haber (Zeitschr. f. Elektrochem. **7**, 1043—1059. 1901). In der vorliegenden Abhandlung wird die Frage behandelt, welche Bezeichnungsweise für Oxydations- und Reduktionselektroden die zweckmässigste ist, und es wird, anknüpfend an eine Bemerkung und Ausdrucksweise von Luther (**34**, 490; **36**, 385) die folgende Formel abgeleitet:

$$E = ep_T \pm \frac{RT}{\gamma F} \cdot \ln \frac{C^{n_1}\text{entst.}' \cdot C^{n_2}\text{entst.}''}{C^{n_1}\text{verschw.}' \cdot C^{n_2}\text{verschw.}''} \cdots$$

Das positive Vorzeichen vor dem zweiten Gliede gilt für einen Oxydationsvorgang an der Elektrode, das negative für einen Reduktionsvorgang. ep_T hat die Bedeutung des elektrolytischen Potentials nach Wilsmore (**35**, 291; **36**, 92).

Hieran anschliessend gibt der Verf. folgende Tabelle einiger „Teilwärmen", worunter die dem Vorgange an einer Elektrode entsprechende Wärmeentwicklung verstanden wird. Die Kenntnis dieser Werte ist zur Orientierung über die Potentiale der betreffenden Vorgänge von Nutzen, wenn die direkte Ermittlung dieses Potentials infolge des gleichzeitigen Stattfindens eines andern elektromotorisch wirksamen Vorgangs erschwert ist.

Nr.	Vorgang	Wärme pro Äquivalent	Volt, ber. nach *Thomsons* Regel	Volt gemessen
1.	$MnO_4' + 8H^{\cdot} + 5(') = Mn^{\cdot\cdot} + 4H_2O$	40468	—1·75	—1·76
2.	$CrO_4'' + 8H^{\cdot} + 3(') = Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 4H_2O$	40300	—1·74	—1·40
3.	$MnO_2 + 4H^{\cdot} + 2(') = Mn^{\cdot\cdot} + 2H_2O$	34594	—1·50	—1·63
4.	$Fe(CN)_6''' + (') = Fe(CN)_6''''$	26900	—1·16	—0·713
5.	$H_2O_2 + 2H^{\cdot} + 2(') = 2H_2O$	46200	—2·00	—1·70
6.	$Cl_2 + 2(') = 2Cl'$	39900	—1·73	—1·675 (25°)
7.	$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + (') = Fe^{\cdot\cdot}$	12100	—0·52	—0·987 (17°)
8.	$Cu^{\cdot\cdot} + (') = Cu^{\cdot}$	ca. Null	—0	—0·79 (25°)

Luther gibt für den Wert 2 —1·7 bis 1·8 an. Das für den Vorgang 5 angegebene Potential erhält man dann an platiniertem Platin, wenn 30°/₀ H_2O_2 unter sorgsamer Kühlung mit Eis mit konzentrierter Schwefelsäure gemischt, und das Gemisch dann verdünnt wird. Die für die vier letzten Vorgänge angegebenen „beobachteten" Werte sind elektrolytische, auf die Ostwaldsche Normalelektrode bezogene Potentiale für die daneben angegebene Temperatur. *W. Böttger.*

---

2. Weitere Untersuchungen über das Leitvermögen von Elektrolyten aus einwertigen Ionen in wässeriger Lösung von F. Kohlrausch und H. von Steinwehr (Berl. Akademieberichte **26**, 581—587. 1902). Die Untersuchung erstreckt sich auf folgende Salze: $CsCl$, $TlCl$, KJ, KBr, $KCNS$, KF, NaF, TlF, $TlNO_3$, $AgNO_3$ und KNO_3, und zwar in dem Konzentrationsintervall 0·0001—1 Grammäquivalent im Liter. Das Thallochlorid und -fluorid zeigen einen abnormen

Verlauf, und zwar das Chlorid in dem Sinne, dass das Leitvermögen von 0·001-norm. an einen beschleunigt abnehmenden Gang zeigt. Das Fluorid verhält sich zwar in dieser Beziehung normal, dagegen ist das äquivalente Leitvermögen für stark verdünnte Lösungen (von $^1/_{800}$-norm. an) grösser als die Summe der Beweglichkeiten für $Tl^{\cdot}$ und F' bei unendlicher Verdünnung. Diese Erscheinung wird auf Hydrolyse, jene auf Bildung komplexer Ionen zurückgeführt. — Auch beim Silbernitrat wurden Störungen (eine Zunahme des Leitvermögens beim Stehen um 18%) beobachtet, die vermutlich auf einer Beschleunigung einer hydrolytischen Zersetzung durch Platin beruhen.

Die Beziehung: $\frac{\Lambda_0 - \Lambda}{\Lambda p} = c.m^{1/2}$ (Λ_0, resp. Λ sind Äquivalentsleitvermögen bei unendlicher Verdünnung, resp. bei der Konzentration m, p und c sind Konstanten) bewährte sich in allen Fällen; für $TlCl$ ist p negativ.

Aus den Λ_0 und den schon bekannten Beweglichkeiten wurden die folgenden Ionenbeweglichkeiten l_{18} für 18° abgeleitet:

	$Li^{\cdot}$	$Na^{\cdot}$	$K^{\cdot}$	$Rb^{\cdot}$	$Cs^{\cdot}$	$NH_4^{\cdot}$	$Tl^{\cdot}$	$Ag^{\cdot}$
l_{18}	33·44	43·55	64·67	67·6	68·2	64·4	66·0	54·02
α_{18}	0·0265	0·0244	0·0217	0·0214	0·0212	0·0222	0·0215	0·0229

	F'	Cl'	Br'	J'	SCN'	NO_3'	ClO_3'	JO_3'
l_{18}	46·64	65·44	67·63	66·40	56·63	61·78	55·03	33·87
α_{18}	0·0238	0·0216	0·0215	0·0213	0·0211	0·0205	0·0215	0·0234

und aus frühern Bestimmungen bei 25° die folgenden Näherungswerte:

	BrO_3'	ClO_4'	JO_4'	MnO_4'	CHO_2'	$C_2H_3O_2'$
l_{18}	46·2	64·7	47·7	53·4	46·7	35 (α_{18} 0·0238)

$C_3H_5O_2'$	$C_4H_7O_2'$	$C_5H_9O_2'$	$C_6H_{11}O_2'$
31·0	27·6	25·7 (α_{18} 0·0244)	24·3

Die Werte für $\alpha = \left(\frac{1}{l}\frac{dl}{dt}\right)_{18}$ sind einer andern Mitteilung von F. Kohlrausch entnommen. **Über die Temperaturkoeffizienten der Ionen im Wasser, insbesondere über ein die einwertigen Ionen umfassendes Gesetz** (Sitzungsber. der Akad. der Wissensch. zu Berlin **26**, 572—580. 1902). In dieser Abhandlung wird der früher (**43**, 511) für die einwertigen positiven Ionen aufgefundene Zusammenhang zwischen der Beweglichkeit und dem Temperaturkoeffizienten auch auf die Anionen ausgedehnt. Und zwar zeigt sich der Zusammenhang in der Form, dass die mit den Beweglichkeiten als Abszissen und den Temperaturkoeffizienten als Ordinaten in ein Koordinatensystem eingezeichneten Punkte sich für alle einwertigen und einatomigen Ionen um eine Kurve gruppieren, die nach dem Ausdruck: $\alpha = 0{\cdot}03536 - 0{\cdot}000329\, l + 0{\cdot}0_5 18\, l^2$ dargestellt werden kann. Der Wasserstoff lässt sich in eine quadratische Interpolationsformel nicht einbegreifen, was mit Rücksicht auf die grossen Unterschiede in der Beweglichkeit und im Temperaturkoeffizienten gegenüber den andern Ionen (H $l_{18} = 318$, $\alpha_{18} = 0{\cdot}0153$; OH' $l_{18} = 174$, $\alpha_{18} = 0{\cdot}018$) nicht überraschend ist. — Von den zusammengesetzten einwertigen Ionen fallen die Punkte für $NH_4^{\cdot}$ und CNS' der Kurve noch am nächsten; die sauerstoffhaltigen einwertigen Anionen haben erheblich kleinere, die folgenden zweiwertigen Ionen dagegen grössere Temperaturkoeffizienten als die einwertigen Ionen von gleicher Beweglichkeit.

$^1/_2$	$Zn^{\cdot\cdot}$	$Mg^{\cdot\cdot}$	$Ba^{\cdot\cdot}$	$Pb^{\cdot\cdot}$	SO_4''	CO_3''
l_{18}	45·6	46·0	56·3	61·5	68·7	(70)
α_{18}	0·0251	0·0256	0·0238	0·0243	0·0227	(0·0270)

Die Berechtigung zu der Verteilung des bei Salzen gefundenen Temperatureinflusses auf die Beweglichkeiten der einzelnen Ionen wird durch Vergleich der beobachteten Zunahme der Überführungszahl einiger Salze mit der berechneten erbracht.

Über den Verlauf des Überführungsverhältnisses mit der Temperatur gilt, dass die Hittorfsche Zahl mit steigender Temperatur sich dem Werte 0·5 nähert, wenn für $l' \gtrless l''$ $\alpha' \lessgtr \alpha''$ ist. Dies gilt, wie erwähnt, stets für die einwertigen Ionen. Dabei verschwindet aber der Unterschied der Beweglichkeit nicht, sondern er nimmt zu, da für $l' > l''$ in der genannten Gruppe $\alpha' l'$ stets $> \alpha'' l''$ ist. Bei andern Ionenkombinationen liegen auch andere Verhältnisse vor.

Der Zusammenhang zwischen α und l legt die Annahme nahe, dass sich mit den Ionen eine umhüllende Schicht des Lösungsmittels bewegt. Die Natur des Ions kommt dann in der Hinsicht zur Geltung, dass die Dicke der bewegten Wasserschicht für die einzelnen Ionen verschieden ist. Bei Annahme dieser Hypothese wirkt auch die Beziehung zwischen mechanischer Reibung und dem elektrischen Widerstande verständlich. *W. Böttger.*

---

3. Kompressibilität und Kohäsion der Flüssigkeiten von O. Tumlirz (Sitzungsber. der k. k. Akad. der Wissenschaften in Wien **110**, 507—518. 1901). Der Verf. legt dar, dass in der Zustandsgleichung für Flüssigkeiten:

$$(p + P)(v - a) = \frac{T}{12{\cdot}225 . m},$$

die sich durch Integration der für die Kompressibilitätsverhältnisse der tropfbaren Flüssigkeiten geltende Formel:

$$-\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = 12{\cdot}225 . m . \frac{(v-a)^2}{T}$$

nach weiterer Umformung ergibt, die Grösse P die Bedeutung des Kohäsionsdruckes im Innern der Flüssigkeit hat. In obigen Formeln ist v das spezifische Volumen der Flüssigkeit, p der Druck in Atmosphären, T die absolute Temperatur, m das Molekulargewicht und a eine Konstante. Des weitern wird darauf hingewiesen, dass die Unabhängigkeit des Kohäsionsdruckes von dem spezifischen Volumen v so zu verstehen ist, dass diese Abhängigkeit bei Temperaturen, welche beträchtlich unter der kritischen Temperatur liegen, fast nicht in Betracht kommt.

Der Verf. benutzt nun die nicht direkt experimentell bestimmbare, aber aus der obigen Gleichung berechenbare Grösse P, indem er an die bekannte Stefansche Zerlegung der Verdampfungsarbeit in zwei Komponenten anknüpft, um zu entscheiden, ob die von Stefan für die Ableitung der Gleichheit der beiden Arbeitsgrössen gemachten Annahmen bestätigt werden oder nicht. Die für die Überführung von Flüssigkeitsteilchen aus dem Innern der Flüssigkeit in die Oberfläche zu leistende Arbeit ergibt sich nämlich zu Pv, und die Summe $A + B$ (B ist die für die Überführung aus der Oberfläche in den Dampfraum zu leistende Arbeit) ist gleich 424 ϱ (ϱ ist latente Wärme des Dampfes). Die Prüfung der Gleichheit von A und B ist auf die Flüssigkeiten: CS_2, $CHCl_3$, C_6H_6, H_2O und

C_2H_6O ausgedehnt worden mit dem Ergebnis, dass A und B bei den drei ersten Flüssigkeiten bei niedern Temperaturen tatsächlich gleich sind, dagegen beim Wasser und Äthylalkohol und für höhere Temperaturen auch beim Schwefelkohlenstoff verschieden. Für Wasser ergibt sich B bei 0° 3·694 mal so gross wie A, und für Alkohol ist dieses Verhältnis 2·562. *W. Böttger.*

---

4. **Über die stufenweise Dissociation zweibasischer Säuren** von Rud. Wegscheider (Sitzungsber. der k. k. Akad. d. Wissensch. in Wien **111**, 441—510; Wiener Monatshefte **23**, 599—668. 1902). In der umfangreichen Abhandlung behandelt der Verf. in sehr eingehender Weise das Problem der stufenweisen Dissociation zweibasischer Säuren, und zwar besonders mit Rücksicht auf die Frage, inwieweit die Konstante der Dissociation in zweiter Stufe durch Messung des Leitvermögens ermittelt werden kann. 1. Im ersten Teile werden die allgemeinen Grundlagen der Theorie der stufenweisen Dissociation symmetrischer zweibasischer Säuren dargelegt.

2. wird das molekulare Leitvermögen zweibasischer Säuren als Funktion der Konzentrationen und der Wanderungsgeschwindigkeiten der in Betracht kommenden Ionen ausgedrückt.

3. In dem Abschnitt über die Beziehung zwischen den Wanderungsgeschwindigkeiten und den molekularen, resp. äquivalenten Leitvermögen legt der Verf. dar, dass es keinen Unterschied gibt zwischen äquivalenten und molekularen Wanderungsgeschwindigkeiten. Demgemäss hält der Verf. den Zusatz „äquivalente" Wanderungsgeschwindigkeit und die Bezeichnung durch das Symbol des Ions mit dem Zusatz $1/n$ (n = Wertigkeit) für unzutreffend, mindestens aber für entbehrlich, da die numerischen Werte der Wanderungsgeschwindigkeiten von Annahmen über die Wertigkeit der Ionen frei sind. (Der Ref. tritt dennoch für die Beibehaltung der üblichen Bezeichnungsweise ein, da nach seiner Ansicht der durch die Befolgung des Vorschlags des Verf. erreichte Vorteil, dass dann die Wertigkeit der Ionen nicht mehr irrtümlich mit den Werten ihrer Wanderungsgeschwindigkeiten verknüpft werden wird, nicht so gross ist, um den möglichen Nachteil aufzuwiegen, der aus der nicht unwahrscheinlichen Auffassung der Wanderungsgeschwindigkeiten mehrwertiger Ionen als molekularer erwachsen kann.)

4. Aus den vorliegenden Messungen (von Bredig) ergibt sich, dass die Wanderungsgeschwindigkeit mehrwertiger Anionen der Carbonsäure von grösserer Atomzahl wesentlich nur von der Zahl der Atome im Molekül abhängt und nur wenig von deren Natur und Anordnung. Der Verf. hat eine Tabelle zusammengestellt, nach welcher die Wanderungsgeschwindigkeit zweiwertiger Ionen bei 25° aus der Atomzahl geschätzt werden kann. — Für Anionen gleicher Atomzahl ist die Wanderungsgeschwindigkeit um so grösser, je grösser ihre Wertigkeit ist. Nimmt man an, dass die Zahl der Ladungen den Reibungswiderstand der Ionen nicht beeinflusst, so fordert die Theorie, dass die Wanderungsgeschwindigkeiten mehrwertiger Anionen von gleicher (und nicht zu kleiner) Atomzahl der Wertigkeit proportional sind. In Wirklichkeit sind die Verhältnisse der Wanderungsgeschwindigkeiten kleiner als die der Wertigkeiten, nämlich: 1·78, 2·42, 2·86, 3·43, (3·54) statt 2, 3, 4, 5, 6. Eine denkbare Erklärung dafür ist die, dass unter sonst gleichen Umständen infolge der Abstossung gleichnamiger Ladungen das Volumen eines Ions um so grösser ist, je mehr Ladungen es enthält.

5. werden Formeln für die Berechnung der Konzentrationen der ein- und zweiwertigen Ionen, sowie der Konstanten der zweiten Dissociationsstufe aus Leitfähigkeitsmessungen an symmetrischen zweibasischen Säuren gegeben.

6. Es wird die Theorie auch für unsymmetrische zweibasische Säuren entwickelt und gezeigt, dass die Ionenkonzentrationen und die Konstante der zweiten Dissociationsstufe auch in diesem Falle (und zwar sowohl aus der Leitfähigkeit der freien Säuren, als auch aus der Zuckerinversion durch die sauren Salze) in derselben Weise berechnet werden können wie bei symmetrischen Säuren, solange es nur auf die Gesamtkonzentration der einwertigen Ionen ankommt. Es wird die Beziehung zwischen der Gesamtkonstante der Säure und den Konstanten der einzelnen sauren Gruppen für die zweite Dissociationsstufe entwickelt. Ferner wird gezeigt, wie die Konstanten der einzelnen sauren Gruppen einer unsymmetrischen zweibasischen Säure geschätzt werden können.

7. Es wird gezeigt, wie die Ionenkonzentrationen und die molekularen Leitfähigkeiten für verschiedene Verdünnungen bei zweibasischen Säuren berechnet werden können, wenn die Konstanten der beiden Dissociationsstufen bekannt sind.

8. Die rechnerische Bearbeitung der meisten vorliegenden Stoffe hat zu den folgenden Werten der zweiten Dissociationskonstanten (s) geführt. Die Zahlen bedeuten $s \times 10^6$.

Diglykolsäure	37	β-Äthylbrombernsteinsäure	64
Thiodiglykolsäure	33	α-Äthylbrombernsteinsäure	36
Dithiodiglykolsäure	52	Maleïnsäure	8 ?
Sulfodiessigsäure	475	Fumarsäure	29
α-Sulfodipropionsäure	364	Mesakonsäure	9
α-Sulfopropionessigsäure	452	α-Oxykampforonsäure	13
Korksäure	3·3 ?	α-Oxycinchomeronsäure	2
Azelainsäure	4·3	Papaverinsäure	70
Malonsäure	10 ?	3-Nitrophtalsäure	40
Benzalmalonsäure	3·2	4-Nitrophtalsäure	40
Dibenzylmalonsäure	19	3, 6-Dichlorphtalsäure	280
Chlormalonsäure	194	Uvitinsäure	53 ?
Äpfelsäure	7·5	Oxyterephtalsäure	45
Äpfelsäure, inaktive	5·5	Bromterephtalsäure	76
Rechtsweinsäure	45	Nitroterephtalsäure	200
Linksweinsäure	42	β-Oxykampforonsäure	21
Traubensäure	40	Akonitsäure	35
Chlorbernsteinsäure	36	Butenyltricarbonsäure	22
Brombernsteinsäure	39	1,1,2-Trimethylentricarbonsäure	41

Die aus Beobachtungen bei verschiedenen Verdünnungen für eine Säure berechneten Konstanten weichen vom Mittel vielfach um 10%, bisweilen auch um 20% ab. Besonders unsicher sind die Berechnungen dann, wenn weniger als 1% der Säure in zweiwertige Ionen zerfallen.

9. wird der Einfluss der Beobachtungsfehler und der Fehler der in die Rechnung eingehenden Konstanten, ferner der aus der Anwendung von Näherungsformeln resultierenden Fehler erörtert. Von grossem Einfluss sind die Fehler in den Leitvermögen, in μ_∞, l_K, l_{1A} (Wanderungsgeschwindigkeit des Anions der Dissociation in erster Stufe) und in K, dagegen ist ein Fehler in l_{2A} von ge-

ringerm Gewicht. — Die durch Messung der Zuckerinversion bei 100° ermittelten Werte für die Dissociationskonstante sind unsicherer als bisher angenommen wurde, da bei der Berechnung dieser Versuche die Affinitätskonstante bei 25° statt der bei 100° benutzt wurde. Hierdurch können Fehler von 50% entstehen. Die Vernachlässigung des Dissociationsgrades des sauren Salzes bewirkt sehr viel geringere, aber immerhin auch merkbare Fehler. Mit Rücksicht auf die Ungenauigkeit nicht nur der aus der Leitfähigkeit der Säuren, sondern auch der aus der Zuckerinversion erhaltenen Werte und mit Rücksicht darauf, dass sich die vorliegenden Zahlen auf verschiedene Temperaturen beziehen, ist ihre Übereinstimmung ausreichend.

10. Es wird die Annahme gemacht, dass die Konstanten der zweiten Dissociationsstufe für die einzelnen Carboxyle substituierter Dicarbonsäuren sich in ähnlicher Weise mit Hilfe von Faktoren berechnen lassen, wie die Konstanten der ersten Stufe. Diese Annahme führt zur Aufstellung von Faktoren für negativ geladenes COO' als Substituent, da in einwertigen Ionen mehrbasischer Carbonsäuren diese Gruppen als Substituent betrachtet werden kann. Es werden Zahlenwerte zur Kennzeichnung der Grössenordnung dieser Faktoren gegeben.

Für jene Dicarbonsäuren, deren Affinitätskonstanten sich mit Hilfe von Faktoren berechnen lassen, die nur von der Natur der Substituenten und ihrer Stellung zu den Carboxylen, aber nicht von der Gegenwart anderer Substituenten abhängen, wird gezeigt, dass die Faktoren für den Einfluss der Substituenten auf die Konstanten der zweiten Dissociationsstufe den Faktoren der ersten Dissociationsstufe gleich sein müssen. Dieser Satz gilt nur näherungsweise, da auch die Berechnung der Affinitätskonstanten nur näherungsweise möglich ist. Aus ihm ergeben sich einfache Formeln für die Beziehungen zwischen den Konstanten der ersten und zweiten Dissociationsstufe an derselben Säure, sowie für die Verhältnisse der zweiten Dissociationskonstanten substituierter und nicht substituierter Dicarbonsäuren. Die Prüfung dieser Formeln an den Beobachtungen ergibt, dass eine rohe Annäherung erzielt wird; daher können die zugrunde liegenden Annahmen als näherungsweise richtig angesehen werden.

Die bei dialkylierten Malonsäuren auftretende Beeinflussung der Faktoren durch die andern vorhandenen Substituenten lässt sich als eine Lageänderung der Carboxyle beim Eintritte von Alkylen auffassen. Die Strukturformeln erweisen sich demnach als ein unvollständiger Ausdruck für die gegenseitige Stellung der einzelnen Gruppen in der Molekel.

Aus den gemachten Annahmen ergibt sich, dass weder die von Noyes (**11**, 495), noch die von Smith (**25**, 144) aufgestellte Regel über den Einfluss der Konstitution auf die Konstanten der zweiten Dissociationsstufe allgemein gültig sein kann. In der Tat ergeben auch die Beobachtungen, dass dieser Einfluss nicht durch eine einfache Regel dargestellt werden kann. *W. Böttger.*

---

5. System der Sensitometrie photographischer Platten von J. M. Eder (Sitzungsber. der k. k. Akad. der Wissensch. in Wien **111**, 888—893. 1902). Die Versuche betreffen die Ermittlung der Lage der Sensibilisierungszonen für verschiedene mit Farbstoffen (Rhodamin B) sensibilisierte Bromsilber- und Chlorsilberplatten im Sonnenspektrum bei langer Belichtung (direkte Schwärzung) und nach kurzer Belichtungsdauer durch Entwicklung des unsichtbaren Lichtbildes. Die

Sensibilisierungszonen erleiden in beiden Fällen in annähernd derselben Region des Spektrums ihre Veränderung und weisen analoge Maximal- und Minimalwirkung auf. In gewissen Stadien der Belichtung, resp. Entwicklung laufen beide Arten von Schwärzungskurven annähernd parallel. *W. Böttger.*

---

6. Bestimmung einiger Refraktionsäquivalente von Alois Bromer (Sitzungsber. der k. k. Akad. der Wissensch. in Wien **110**, 929—946. 1901). Der Verf. hat die Brechungsexponenten für die D-Linie ($\lambda = 589{\cdot}3$, für die C-Linie ($\lambda = 656{\cdot}3$) und für die F-Linie ($\lambda = 486$) von Lösungen der folgenden Stoffe bestimmt: $Li_2SO_4 . H_2O$, $MgBr_2 . 6H_2O$, Al_2Br_6, $Al_2(SO_4)_3 . 18H_2O$, $CaH_4(PO_4)_2 . H_2O$, $Cr_2(SO_4)_3$, Fe_2Br_6, $CoCl_2 . 6H_2O$, $Ni(NO_3)_2 . 6H_2O$, $NiSO_4 . 7H_2O$, AsJ_3, $AsO(OH)_3 . {}^1/_2H_2O$, $RbNO_3$, $PdCl_2$, $CsNO_3$, $Ba(ClO_3)_2 . H_2O$, $BaJ_2 . 2H_2O$, $BaS_2O_6 . 2H_2O$, OsO_4, $Au(CN)_3 . 3H_2O$, $Hg(CN)_2$, $UO_2(NO_3)_2 . 6H_2O$, H_2O. Als Refraktionskonstante wurde die der n^2-Formel gewählt, die die Beobachtungen bei verschiedenen Temperaturen nach diesbezüglichen Versuchen mit Wasser und zwei Lösungen von $AlBr_3$ von verschiedener Konzentration besser darstellt als die $\frac{n-1}{\alpha}$- oder $\frac{n^2-1}{\alpha}$-Formel. Aus den beobachteten Brechungsexponenten wurden nach der Mischungsregel die Molekularrefraktionen berechnet und aus diesen unter Annahme der Brühlschen Werte für die Atomrefraktion einiger Elemente die Atomrefraktionen der Metalle, deren Salze untersucht wurden. Die Abweichungen der so abgeleiteten Werte von denen anderer Forscher, z. B. von Hanke, sind nicht unerheblich; sie betragen im Mittel $+0{\cdot}84$ und $-0{\cdot}74$. Es wäre wohl nicht ohne Interesse, zu versuchen, ob sich nicht durch Berücksichtigung der Dissociationsverhältnisse der Salze eine etwas weitergehende Übereinstimmung erzielen liesse. — Ferner hat der Verf. die wahren spezifischen Gewichte (= Atomgewicht/Refraktionsäquivalent) berechnet. Nur in einigen Fällen (bei *Fe*, *Os* und *Au*) sind dieselben nicht grösser wie die scheinbaren, so dass in diesen Fällen der Refraktionskonstante nicht die Bedeutung des wahren Molekularvolumens zukommt. *W. Böttger.*

---

7. Eine einfache Methode zur direkten Bestimmung von Dielektrizitätskonstanten von Jean Billitzer (Sitzungsber. der k. k. Akad. der Wissensch. in Wien **111**, 814—822. 1902). Das Verfahren gründet sich darauf, dass auf die Komponenten eines heterogenen dielektrischen Systems eine Scheidungskraft wirkt, wenn in dem System ein exzentrisches Kraftlinienfeld erzeugt wird. Der Stoff mit der grössern Dielektrizitätskonstante wird zu den Orten höchsten Potentials gezogen, der mit der kleinern D. E. abgestossen. Aus dem Sinn der Bewegung eines Körpers von unbekannter D. E., der in einem andern von bekannter D. E. suspendiert und in geeigneter Weise (z. B. an einem Quarzfaden) befestigt ist, kann man sogleich erkennen, welche D. E. die grössere ist. Indem man also den Körper, dessen D. E. bestimmt werden soll, in Gestalt eines Fadens, Stäbchens oder einer Kugel in homogenen Gemischen zweier Flüssigkeiten, deren D. E. auf andere Weise bestimmt sind, bringt, und die positiven oder negativen Ausschläge des aufgehängten Körpers beobachtet, kann man durch graphische Interpolation diejenige D. K. ermittteln, bei der kein Ausschlag eintreten würde.



Die Stoffe, die der Verf. zur Herstellung von Flüssigkeiten von geeigneter D. K. benutzte, sind Aceton + Hexan, deren D. K. zu 20·44, resp. 1·85 bestimmt wurden. Untersucht wurden Glas, Schwefel, Siegellack und Seide. Die Ergebnisse sind: 4, 3·8, 4·5 und 1·6. *W. Böttger.*

---

8. Über den Spannungskoeffizienten der Gase von Rud. Wegscheider (Vierteljahrsber. des Wiener Vereins zur Förd. des phys. u. chem. Unterrichts **1.** 1903). Verf. weist darauf hin, dass der wahre Spannungskoeffizient eines der van der Waalsschen Gleichung folgenden Gases $\pi = \frac{1}{p_0} \cdot \frac{dp}{dJ}_{(v\,\text{konst.})}$ nicht von der Temperatur unabhängig ist, da nach dem Ausdruck $\pi = \frac{1}{273}\left(1 + \frac{a}{p_0 v^2}\right)$ π eine Funktion von der Dichte ist, die von p und T abhängt. Der von van der Waals (Kontinuität, 2. Aufl. I. 69) besprochene mittlere Spannungskoeffizient für das Temperaturintervall $0 - t^0$ ist von der Temperatur unabhängig, weil durch die Wahl der festen Anfangstemperatur und des Anfangsdruckes p_0 über die Dichte verfügt wird. *W. Böttger.*

---

9. Elektrochemische Studien am Acetylen. I. Mitteilung: **Kathodische Depolarisation** von Jean Billitzer (Wiener Monatshefte **23**, 199—216. 1902). Die in der üblichen Weise (**39**, 119) ausgeführten Versuche ergaben, dass die kathodische Zersetzungsspannungskurve einer alkalischen (NH_4OH, $NaOH$, KOH) oder sauren (H_2SO_4) Acetylenlösung drei deutliche Knickpunkte aufweist, wenn man platinierte Elektroden verwendet. Die in Normalalkali bei 0·75, 0·15 und — 0·01 bis — 0·04 Volt (gemessen gegen eine von einer Lösung gleicher Zusammensetzung umspülten Wasserstoffelektrode) liegenden Knickpunkte entsprechen dem Auftreten von Äthylen, Äthan, resp. Wasserstoff. Diese Annahme wurde ferner durch die quantitative Untersuchung der Produkte der Elektrolyse mit bestimmten Potentialen geprüft, wobei sich eine auffallend gute Bestätigung ergab. — Werden blanke Platinelektroden verwendet, so beobachtet man keine depolarisierende Wirkung des Acetylens, sondern eine Erhöhung des Entladungspotentials vom Wasserstoff. Dies wird vom Verf. auf eine Verhinderung (wohl richtiger Erschwerung) der Beladung der Elektrode mit Wasserstoffionen zurückgeführt. Für diese Annahme spricht anscheinend der Umstand, dass ein Versuch, bei welchem statt des Acetylens Stickstoff angewendet wurde, ebenfalls eine Erhöhung zeigte. — An Quecksilberkathoden wird Acetylen zu geringem Betrage in Alkohol übergeführt. Der Vorgang erfolgt wahrscheinlich über intermediär (durch Einwirkung von Schwefelsäure) gebildeten Acetaldehyd. *W. Böttger.*

---

10. Untersuchung über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. IX. Abhandlung: **Über die Veresterung der Sulfosäuren und Sulfocarbonsäuren** von Rud. Wegscheider und Margarete Furcht (Sitzungsber. der k. k. Akad. der Wissensch. in Wien **111**, 890—943; Wiener Monatshefte **23**, 1093—1146. 1902). Die mitgeteilten Versuche über Sulfosäuren erstrecken sich auf die Bildung des Methylesters der Benzolsulfosäure und auf die Verseifung desselben durch Wasser, Alkali und Salzsäure. Der unterschiedliche Einfluss der Sulfo- und der Carboxylgruppe äussert sich in den Verseifungs-

faktoren der Benzolsulfosäure und der Benzoesäure. Durch Salzsäure wird der Ester der Sulfosäure rascher verseift als der der Carbonsäure, durch Alkali umgekehrt der Ester der Carbonsäure. Das Verhältnis der Faktoren der alkalischen und sauren Verseifung ist für die Methylester der Essigsäure rund 1500, der Buttersäure 1300, der Benzoesäure 60000, dagegen bei der Benzolsulfosäure unter Anwendung von $^1/_{10}$ Normallösungen 7. — Die Unbeständigkeit der Sulfosäureester gegen Wasser drückt sich darin aus, dass die Konstante der Verseifung des Benzolsulfosäureesters durch Wasser fünfzehnmal so gross ist wie die Verseifungskonstante des Benzoesäureesters durch Salzsäure. Von Sulfocarbonsäuren wurden die neutralen und die sauren Ester der *m*-Sulfobenzoesäure, der *p*-Sulfobenzoesäure und der *o*-Nitro-*p*-sulfobenzoesäure untersucht. Über die Bildung der isomeren Estersäuren von Sulfobenzoesäuren lässt sich allgemein sagen, dass sie in der Hauptsache durch die spezifische Verschiedenheit der Sulfo- und der Carboxylgruppe, insbesondere durch die verschiedene Beständigkeit der betreffenden Ester und Chloride (gegen Wasser und Alkohol) bestimmt wird. Die Einwirkung von Jodmethyl auf saure Salze fügt sich der von Wegscheider aufgestellten Regel, dass bei dieser Reaktion die stärker saure Gruppe verestert wird. Es ist dies die einzige bisher aufgefundene Reaktion, welche die an der Sulfogruppe veresterte Estersäure liefert.

X. Abhandlung: **Über Phenylbernsteinsäure und ihre Veresterung** von Rud. Wegscheider und Josef Hecht (Sitzungsber. der k. k. Akad. der Wissensch. in Wien **112**, 241—261; Wiener Monatshefte 24, 413—433. 1903). Die Messung des Leitvermögens der Phenylbernsteinsäure und ihrer beiden Estersäuren ergab die folgenden Affinitätskonstanten.

	K gef.	K ber.
Phenylbernsteinsäure	0·0160	0·0155
Phenylbernstein-*a*-methylestersäure (I)	0·0049	0·0055
Phenylbernstein-*b*-methylestersäure (II)	0·0109	0·0100

I. $COOCH_3 \,.\, CH(C_6H_5) - CH_2 \,.\, COOH$ Schmelzp. 102°

II. $COOCH_3 \,.\, CH_2 - CH(C_6H_5) \,.\, COOH$ „ 92°

Die Berechnung der K-Werte geschah nach den von Wegscheider dafür (**45**, 509) aufgestellten Regeln. Die gute Üereinstimmung mit den beobachteten Werten wurde als ausreichendes Kriterium für die Richtigkeit der angenommenen Konstitution angesehen. Die Versuche über die Bildung der Estersäuren ergaben, dass die *a*-Estersäure bei der Halbverseifung des Neutralesters gewonnen wird, die *b*-Estersäure bei der Einwirkung von Methylalkohol mit und ohne Chlorwasserstoff auf die freie Säure, ferner aus dem Anhydrid mit Natriummethylat oder Methylalkohol. In letzterm Falle liegt vielleicht eine Abweichung von den Wegscheiderschen Regeln vor, auf deren mögliche Erklärung der eine Verf. später zurückkommen wird.

Bei dem als Zwischenprodukt dargestellten Phenylbernsteinsäureanhydrid wurde die Beobachtung gemacht, dass es in zwei Formen kristallisiert mit den Schmelzpunkten 53 und 150°. Die beiden Formen stehen wahrscheinlich im Verhältnis der Monotropie, wenigstens ist die höher schmelzende in dem Temperaturgebiet 15—150° die stabile Form. Beim Kristallisieren entsteht in der Regel die niedrig schmelzende (monokline) Form; aus hochsiedenden Lösungsmitteln (Xylol) die andere Form. *W. Böttger.*

---

11. Über die schweflige Säure im Wein von W. Kerp. 1. Abhandlung: **Allgemeines über die schweflige Säure im Wein.** 2. Abhandlung: **Über die aldehydschweflige Säure im Wein** (Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte 21, 141—179. 1904). **Zur Kenntnis der gebundenen schwefligen Säuren** von W. Kerp (ebenda 180—225). **Zur Kenntnis der gebundenen schwefligen Säuren** (Nachtrag) von W. Kerp (ebenda 372—376). Dass im Wein die schweflige Säure nur teilweise in freiem Zustande vorhanden ist, war schon früher bekannt. Der übrige Anteil findet sich, wie Verf. in den ersten beiden Abhandlungen exakt nachweist, in Verbindung mit Acetaldehyd und unter Umständen — namentlich in Most und Südwein — auch in Verbindung mit Zucker. Dieser Umstand und die eigentümlichen Erfahrungen bei der Titration der schwefligen Säure im Wein gaben Veranlassung, die sogenannten gebundenen schwefligen Säuren, d. h. die Additionsprodukte von Aldehyden und Ketonen mit schwefliger Säure, einer eingehenden Untersuchung zu unterziehen. Als Hauptergebnis derselben ist zu verzeichnen, dass diese Additionsprodukte in wässeriger Lösung mehr oder weniger in ihre Komponenten gespalten sind. Der Grad der Spaltung hängt von der Temperatur, der Konzentration der Lösung und den spezifischen Eigenschaften des betreffenden Aldehyds oder Ketons ab. Die Reaktionen vom Typus:

$$R.CHO + H_2SO_3 \rightleftarrows R.CH(OH).SO_3H$$

sind also umkehrbar und führen zu Gleichgewichten.

Die nähere Bestimmung der Gleichgewichte wurde an den Natriumsalzen der formaldehyd-, acetaldehyd-, benzaldehyd-, aceton- und glukoseschwefligen Säure (letztere war bisher noch nicht dargestellt) ausgeführt. Werden diese Salze in Wasser gelöst, so tritt Spaltung bis zum Gleichgewichtszustand ein. Durch Zusatz von Jod wird nur das abgespaltene Natriumbisulfit oxydiert; dadurch ist das Gleichgewicht gestört, und entsprechend dem Massenwirkungsgesetz schreitet der Zerfall bis zu einem neuen Gleichgewicht fort. Dies erfolgt jedoch nicht augenblicklich, so dass es keine Schwierigkeiten macht, jedesmal scharf zu titrieren und darauf die Herstellung des neuen Gleichgewichts abzuwarten. Durch so fortgesetzte Titrationen wurden für jede Lösung eine ganze Reihe (meist über 40) Gleichgewichtszustände erhalten, die eine Berechnung der Zerfallkonstanten erlaubten. Der jeweilig letzte Jodverbrauch ergibt die Konzentration des Sulfits, der Gesamtjodverbrauch die des abgespaltenen Aldehyds und die Differenz des letztern von der angewandten Menge komplexen Salzes den Betrag des ungespaltenen Anteils. Aus den zahlreichen Tabellen und Kurven sei hier eine Zusammenstellung der Mittelwerte der Dissociationskonstanten wiedergegeben, aus der sich eine weitgehende Verschiedenheit in der Beständigkeit der einzelnen Verbindungen ergibt.

Bezeichnung des Salzes	$^1/_1$-norm. Lösung	$^1/_{10}$-norm. Lösung	$^1/_{30}$-norm. Lösung	Die Konst. verhalten sich (rund) wie
Formaldehydschwefligsaures Natrium	$0{\cdot}13.10^{-6}$	$0{\cdot}12.10^{-6}$	$0{\cdot}11.10^{-6}$	1
Acetaldehydschwefligsaures Natrium	$2{\cdot}84.10^{-6}$	$2{\cdot}26.10^{-6}$	$2{\cdot}06.10^{-6}$	: 20
Benzaldehydschwefligsaures Natrium	—	$1{\cdot}00.10^{-4}$	$1{\cdot}10.10^{-4}$	: 875
Acetonschwefligsaures Natrium	$4{\cdot}57.10^{-3}$	$4{\cdot}30.10^{-3}$	$3{\cdot}80.10^{-3}$	: 35200
Glukoseschwefligsaures Natrium	0·311	0·220	0·124	: 1817000

Noch deutlicher treten die ausserordentlichen Unterschiede bei einer Zusammen-

stellung des Dissociationsgrades der einzelnen Salze in verschiedenen Konzentrationen hervor:

Bezeichnung des Salzes	$^{1}/_{1}$-norm. Lösung	$^{1}/_{10}$-norm. Lösung	$^{1}/_{30}$-norm. Lösung
Formaldehydschwefligsaures Natrium	0·034 %	0·097 %	0·155 %
Acetaldehydschwefligsaures Natrium	0·17	0·45	0·71
Benzaldehydschwefligsaures Natrium	—	2·98	4·90
Acetonschwefligsaures Natrium	5·73	14·58	23·67
Glukoseschwefligsaures Natrium	42·32	74·61	81·89

Werden die drei Anfangswerte für formaldehydschwefligsaures Natrium = 1 gesetzt, so berechnen sich für die übrigen Salze folgende Zahlen, die den relativen Betrag des von den einzelnen Salzen unter gleichen Bedingungen abgespaltenen Natriumbisulfits angeben:

Bezeichnung des Salzes	$^{1}/_{1}$-norm. Lösung	$^{1}/_{10}$-norm. Lösung	$^{1}/_{30}$-norm. Lösung
Formaldehydschwefligsaures Natrium	1	1	1
Acetaldehydschwefligsaures Natrium	5	4·6	4·6
Benzaldehydschwefligsaures Natrium	—	30·7	31·6
Acetonschwefligsaures Natrium	168·5	150·3	152·7
Glukoseschwefligsaures Natrium	1244·7	769·2	528·3

Beim glukoseschwefligsauren Natrium konnte der Zerfall auch auf polarimetrischem Wege verfolgt werden; dabei ergaben sich genau dieselben Konstanten, deren Abfall mit der Verdünnung von sekundären Ursachen abhängen muss.

Am acetaldehydschwefligsauren Natrium wurde auch die Geschwindigkeit der Vereinigung der Komponenten messend verfolgt. Wie zu erwarten, wächst dieselbe mit der Konzentration, ist aber schon in verdünnten Lösungen anfangs ausserordentlich gross, um in der Nähe des Gleichgewichtszustandes immer langsamer zu werden.

Bei dieser Gelegenheit wurde ferner durch Gefrierpunktsmessungen festgestellt, dass die acetaldehydschweflige Säure in halbnormaler Lösung ein scheinbares Molekulargewicht von wenig mehr als der Hälfte des berechneten Wertes besitzt; da nun ihre hydrolytische Spaltung, wie oben nachgewiesen, sehr unbedeutend ist, muss sie elektrolytisch fast völlig dissociiert sein, ist also im Gegensatz zur schwefligen Säure als eine starke Säure anzusehen.

In einem Nachtrage beschäftigt sich Verf. mit einer Arbeit von K. Farnsteiner über den gleichen Gegenstand (Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genussm. 7, 449. 1904). Letzterer hatte gefunden, dass die Konzentration der schwefligen Säure auf das Maximum des Verhältnisses zwischen organisch gebundener schwefliger Säure zur gesamt-schwefligen Säure von geringem Einfluss ist. Verf. zeigt nun rechnerisch, dass diese Beobachtung keineswegs dem Massenwirkungsgesetz widerspricht, sondern notwendig daraus hervorgeht.

Mit Recht weist Verf. darauf hin, von welchem Nutzen die Lehren der physikalischen Chemie für die Bearbeitung von Problemen sein können, welche bisher einer solchen Bearbeitung weniger zugänglich zu sein schienen. Die Ergebnisse dieser im Chemischen Laboratorium des Kaiserlichen Gesundheitsamtes

ausgeführten Untersuchungen haben nämlich für die Beurteilung des Vorkommens von schwefliger Säure in Nahrungsmitteln sehr wichtige Anwendungen gefunden (vgl. das nachstehende Referat). *Fr. Auerbach.*

---

12. **Über das Vorkommen der schwefligen Säure in Dörrobst und einigen andern Lebensmitteln** von H. Schmidt (Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte 21, 226—284. 1904). **Beiträge zur Kenntnis der Ausscheidung von neutralem schwefligsauren Natrium und aldehydschwefligsaurem Natrium beim Hunde** von G. Sonntag (ebenda 285—303). **Beitrag zur Kenntnis der Wirkung des neutralen schwefligsauren Natriums, des aldehyd- und des acetonschwefligsauren Natriums, sowie einiger anderer Salze auf Kaulquappen** von Fr. Franz (ebenda 304—311). **Vergleichende Untersuchung der pharmakologischen Wirkungen der organisch gebundenen schwefligen Säuren und des neutralen schwefligsauren Natriums** von E. Rost und Fr. Franz (ebend a312—371). Das physikalisch-chemische Interesse dieser Abhandlungen liegt in den Beziehungen der von W. Kerp (vgl. das vorstehende Referat) klargestellten Bildungs- und Spaltungsverhältnisse der sogenannten „gebundenen schwefligsauren Salze" zu ihrer hygienischen und pharmakologischen Bedeutung. In der Tat haben die im Gesundheitsamte ausgeführten Versuche ergeben, dass die gebundenen schwefligsauren Salze eine ihnen eigentümliche pharmakologische Wirkung nicht besitzen, sondern diese dem abgespaltenen Natriumbisulfit verdanken. Unter bestimmten Bedingungen ordnen sie sich in eine Giftigkeitsreihe ein, die völlig der auf Grund des chemischen Verhaltens aufgestellten Reihenfolge der Salze entspricht. Die folgende Tabelle enthält eine Übersicht über einige der Ergebnisse.

Bezeichnung der Salze usw.	Es starben Kaninchen (von etwa $1^1/_2$ kg Körpergewicht) unter typischen Erscheinungen bei Einführung von Lösungen mit 2·96% SO_2 in die Blutbahn bei einer Einlaufsgeschwindigkeit von 1 ccm pro Minute		Die für Kaninchen vom Magen aus tödliche Gabe betrug bei Anwendung von 10%igen Lösungen (für 1 kg Körpergewicht berechnet) zwischen	Bei Fröschen riefen von den Lymphsäcken aus typischen Herzstillstand in Diastole hervor (für 100 g Körpergewicht berechnet)	Um Kaulquappen zu töten, waren nötig Konzentrationen von
	ccm	nach Min.	SO_2	SO_2	SO_2
Formaldehydschwefligsaures Natrium	44	42	1·30 u. 1·85 g	—	—
Acetaldehydschwefligsaures Natrium	11	25	0·80 u. 1·22 g	0·294 g	0·896 %
Neutrales schwefligsaures Natrium	8	17	0·64 u. 0·65 g	0·025—0·028 g	0·224 %
Acetonschwefligsaures Natrium	7—8	8—11	0·47 u. 0·63 g	0·025 g	0·112 %
Glukoseschwefligsaures Natrium	4—5	10—11	0·31 u. 0·49 g	—	—
Saures schwefligsaures Natrium	3—4	6—8	—	—	—
Schweflige Säure in wässeriger Lösung	3	$4^1/_3$	—	—	—

Wenn auch diese Resultate nicht ohne weiteres verallgemeinert werden dürfen, so ist man doch unter bestimmten Umständen in die Lage versetzt, die Giftigkeit einer gebundenen schwefligen Säure auf Grund des Jodverbrauchs ihrer wässerigen Lösungen festzustellen. Ferner ergibt sich der Schluss, dass es nicht gleichgültig sein kann, in welchen Nahrungsmitteln, ob im Wein, im Most oder

in geschwefelten Früchten, die schweflige Säure genossen wird; sie wird vielmehr im Most und in den Früchten, in denen sie als glukoseschweflige Säure vorkommt, wegen deren grosser Dissociationstendenz anders zu beurteilen sein, als im Wein, wo sie in Form der sehr gering dissociierten acetaldehydschwefligen Säure vorhanden ist. Diese Schlussfolgerung dürfte um so mehr Beachtung verdienen, als bisher wohl kaum an die Möglichkeit einer unterschiedlichen hygienischen Beurteilung der schwefligen Säure je nach ihrem Vorkommen in den verschiedenen Nahrungsmitteln gedacht worden ist. *Fr. Auerbach.*

---

13. Mitteilung über Lichtbehandlung nach Dreyer. Zur Theorie der Sensibilisierung und Prüfung einiger Sensibilisatoren von L. Halberstädter (Münch. Med. Wochenschr. 1904, 608). Verf. bespricht die Theorie und Gesetzmässigkeiten der photographischen Sensibilisatoren. Auf Grund der Entdeckung von Dreyer (vgl. folg. Ref.), dass man tierisches Gewebe, Infusorien usw. durch Zusatz von Erythrosin für die gelborangenen und gelbgrünen Strahlen des Spektrums empfindlich machen kann, in derselben Weise, wie dies bei einer Bromsilberplatte geschieht, werden mehrere photographische Sensibilisatoren auf ihre diesbezügliche Wirkung untersucht. Erythrosin, Eosin und Chinolinrot sind wirksam, Cyanin, Alizarinblau, Äthylrot und Orthochrom *T* (Höchster Farbwerke) teils praktisch unbrauchbar, teils unwirksam. *O. Gros.*

---

14. Beruht die Wirkung der fluoreszierenden Stoffe auf Sensibilisierung? Erwiderung auf die Mitteilung von L. Halberstädter von H. v. Tappeiner (Münch. Med. Wochenschr. 1904, 714). Die von Neisser und Halberstädter G. Dreyer zugeschriebene Entdeckung, dass es Substanzen gibt, welche im Lichte viel stärker auf Infusorien wirken als im Dunkeln, wurde im Jahre 1900 — drei Jahre vor der Publikation Dreyers — von Raab und v. Tappeiner gemacht und mit dem Namen „photodynamische“ Erscheinungen belegt. Schon damals wurde der Einfluss bestimmter Spektralbezirke beobachtet und auf die therapeutische Verwendbarkeit dieser Tatsachen hingewiesen, sowie auf die Möglichkeit, diese Lichtwirkung durch Sensibilisierung zu erklären. Verf. hält jedoch diese Erklärung nunmehr für unrichtig, da Versuche mit Stoffen, die in der Photographie vorzüglich sensibilisieren, ergeben haben, dass dieselben keine photodynamische Wirksamkeit besitzen.

Dieser Schluss ist nach Ansicht des Ref. nicht einwandfrei. Da es sich in der Photographie und bei den vorliegenden Versuchen um ganz verschiedene Reaktionen handelt, so ist nicht zu erwarten, dass alle photographischen Sensibilisatoren auch hier einen Einfluss zeigen. *O. Gros.*

---

15. Action de la lumière sur la toxicité de l'éosine et de quelques autres substances pour les paramécies de Ledoux-Lebard (Annales de l'Institut Pasteur 16, 587). Entgegen der Annahme von Raab zeigt Verf., dass Eosin im Lichte einen für Paramäzien stark giftigen Stoff bildet, so dass vorbelichtete Lösungen im Dunkeln starke Giftwirkung zeigen. Nach acht- bis vierzehntägigem

Stehen im Dunkeln verlieren belichtete Eosinlösungen ihre erhöhte Giftigkeit, ebenso wenn die belichteten Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur, resp. 37° abgedampft und das Eosin von neuem gelöst wird. Eine grosse Oberfläche der Eosinlösung und dadurch bedingter reichlicher Luftzutritt begünstigt die Erhöhung der Giftigkeit im Lichte. Die Erwartung des Verf., dass Zusatz von grünen Pflanzen zu den Eosinlösungen, infolge der O_2-Entwicklung die Giftigkeit erhöhen würde, wird durch den Versuch nicht bestätigt. Verf. erklärt dies durch Absorptionserscheinungen, da die gleiche Erfahrung mit Lycopodiumpulver und Kreide gemacht wurde. Verf. macht die Beobachtung, dass die zur Tötung der Paramäzien bei gleicher Konzentration und Lichtintensität nötige Zeit mit der Zahl der zugegebenen Paramäzien zunimmt, gleichviel, ob die Infusorien vor oder nach der Belichtung zugegeben werden. In letzterm Falle kann sogar durch eine genügende Anzahl von Paramäzien bewirkt werden, dass der Tod überhaupt nicht mehr eintritt.

Hieraus wird der Schluss gezogen, dass die im Lichte entstehende toxische Substanz eine gewisse Konzentrationsgrenze nicht überschreitet. Sind Paramäzien bei der Belichtung vorhanden, so entfernen sie durch Absorption aus der Lösung die toxische Substanz, die nun nachgebildet wird. Dadurch erklärt sich die schnellere und ausgiebigere Giftwirkung der Eosinlösung, die vor der Belichtung mit den Paramäzien versetzt wurde, gegenüber der, bei welcher dies nach der Belichtung geschah.

In gleicher Weise wird bei Akridin, Fluoreszeïn und Chininsalzen das Entstehen einer toxischen Substanz im Lichte nachgewiesen. Die Resultate mit Chininsalzen sind nicht so zuverlässig, wie die mit den andern Substanzen, wegen der auch im Dunkeln ausserordentlich grossen Giftwirkung der Chininsalze auf Infusorien. *O. Gros.*

---

16. Über die Wirkung der photodynamischen Stoffe auf Protozoen und Enzyme von H. v. Tappeiner und A. Jodlbauer (Deutsches Archiv für Klinische Medizin **80**, 428—487. 1904). Verff. berichten über die von v. Tappeiner und seinen Schülern 1900 entdeckte und seit dieser Zeit studierte Tatsache, dass fluoreszierende Substanzen im Lichte ihre Wirkung auf lebende Organismen, Enzyme und Toxine ändern. In der vorliegenden Arbeit werden nahezu sämtliche wichtigern fluoreszierenden Stoffe, soweit möglich, untersucht. Es wird die Wirkung dieser Stoffe auf Paramäzien und andere Protozoen (Amoeba proteus und Bodo saltans), sowie auf Enzyme, besonders Invertin, studiert. Bei den Paramäzien zeigte sich bei allen untersuchten fluoreszierenden Substanzen (53) ein Einfluss der Belichtung auf die Giftwirkung der betreffenden Stoffe. Besonders starke „photodynamische Wirkung" zeigten die fluoreszierenden Stoffe der Gruppe des Akridins, des Phenoxazins und Thiazins. Keine deutliche, resp. äusserst schwache Wirkung: Fluorindindisulfosäure und Äskulin. Zwischen diesen beiden Extremen liegen die andern Gruppen.

Die Versuche mit Invertin wurden in zwei Anordnungen ausgeführt. Einmal wurde eine Lösung von 4·5 % Zucker und 0·05 % Invertin mit Eosin der Wirkung des Lichtes ausgesetzt und anderseits eine Lösung von 0·1 % Invertin und Eosin. Diese letztere Lösung wurde sodann nach längerer Belichtung mit 10 % Zuckerlösung vermischt und nun der Reaktionsverlauf im Dunkeln bestimmt.

Bei beiden Versuchsanordnungen fanden Kontrollversuche ohne Belichtung, resp. ohne Eosin usw. statt. Wirksam zeigten sich hier im Gegensatz zu den Versuchen mit Infusorien nur eine beschränkte Anzahl der fluoreszierenden Substanzen, darunter die Fluoreszeïne mit Ausnahme des Fluoreszeïns selbst.

Verff. finden den Einfluss der wirksamen Substanzen bei der Versuchsanordnung I geringer als bei der Anordnung II. Der hieraus gezogene Schluss, dass das „ruhende" Enzym stärker geschädigt werde als das „tätige", scheint Referenten nicht einwandfrei, da die Enzymkonzentration in Anordnung II bedeutend höher ist als bei I. Bereits sehr kleine Mengen der „photodynamischen" Substanz sind wirksam. Die Schädigung des Invertins ist eine andauernde — es tritt im Dunkeln keine Erholung ein. Der Einfluss der fluoreszierenden Substanzen ohne Belichtung ist verschieden, teils hemmend, teils beschleunigend, teils indifferent.

Im folgenden werden die Ursachen der photodynamischen Erscheinungen besprochen. Es wird gezeigt, dass die Wirkung hervorgerufen wird durch die Strahlen, welche die photodynamische Substanz absorbiert. Ausgedehnte Versuche ergeben, dass die photodynamische Wirkung verknüpft ist mit der Fähigkeit zu fluoreszieren, indem bei über 30 nichtfluoreszierenden untersuchten Stoffen sich keine photodynamische Wirksamkeit zeigte. Es ergibt sich die interessante Beziehung, dass in einer Gruppe chemisch verwandter fluoreszierender Stoffe in der Regel die photodynamische Wirkung um so grösser ist, je geringer die Fluoreszenzhelligkeit, vorausgesetzt, dass diese Grösse nicht unter ein gewisses Minimum sinkt, welches praktisch in der Regel etwa dahin bezeichnet werden kann, dass die Substanz mit kleiner Linse im Sonnenlicht untersucht, keinen deutlich (farbig) differenzierten Lichtkegel mehr gibt.

Substanzen, welche die Fluoreszenz eines Stoffes verändern, verändern in dem gleichen Sinne nach den bisherigen Erfahrungen dessen photodynamische Wirkung.

Es folgt der Versuch, die Auffassung Ledoux-Lebards (vgl. vorhergehendes Referat) über die photodynamischen Erscheinungen zu widerlegen. Die angegebenen Versuche lassen jedoch nach Ansicht des Ref. nicht erkennen, wie weit dies gelungen. Zum Schlusse werden die Versuche gegen die Auffassung der photodynamischen Wirkung als Sensibilisierung erwähnt, über die bereits im vorhergehenden Referate berichtet wurde. *O. Gros.*

---

17. Über chemische Vorgänge bei der Einwirkung von Licht auf fluoreszierende Substanzen (Eosin und Chinin) und die Bedeutung dieser Vorgänge für die Giftwirkung von W. Straub (Münch. Med. Wochenschr. 1904, 1093 ff.). **Über den Chemismus der Wirkung belichteter Eosinlösung auf oxydable Substanzen** von W. Straub (Arch. f. exp. Pathologie u. Pharmakologie 1904, 883). Verf. studiert in der ersten Arbeit den Einfluss des Eosins und Chinins auf die Oxydationsgeschwindigkeit des Kaliumjodids im Lichte. Der Einfluss der Konzentration des Eosins, des Kaliumjodids, sowie der einzelnen Spektralbezirke auf die Reaktionsgeschwindigkeit wird bestimmt. Ein Teil dieser Versuche und anderer, die den Einfluss von Tetrathionat feststellen sollen, wird in der zweiten Arbeit widerrufen. Die Versuche, die nunmehr die Bedeutung der Eosinkonzentration für die Ausbeute, sowie den zeitlichen Verlauf der Reaktion bei Gegenwart von Eosin darlegen sollen, lassen — soweit aus den Angaben des Verf. er-

sichtlich — wesentliche Faktoren (Grösse der Belichtungsfläche, Änderung der O_2-Konzentration) ausser Acht, so dass die aus diesen Versuchen gezogenen Schlüsse nach Ansicht des Ref. nicht eindeutig und einwandfrei sind.

Auch kann Ref. aus den Versuchen mit Eosin in saurer Lösung einen sichern Beweis für den Einfluss des Eosins auf die Reaktionsgeschwindigkeit unter den angegebenen Umständen nicht erblicken, da die Geschwindigkeit sehr gering ist, Kontrollversuche ohne Eosin fehlen, und da bekanntlich Kaliumjodid in saurer Lösung im Lichte mit O_2 umsetzt.

Verf. zieht aus diesen Versuchen, sowie seiner schon vor Ledoux-Lebard (siehe vorh. Ref.) gemachten Beobachtung, dass die Giftigkeit des Eosins auf Infusorien im Lichte sich nicht zeigt, wenn kein Sauerstoff vorhanden, den Schluss, dass aus Eosin + O_2 im Lichte zunächst ein Eosinperoxyd entsteht, das mit Kaliumjodid reagiert, resp. auf Infusorien giftig wirkt. *O. Gros.*

---

18. Über die Wirkung photodynamischer (fluoreszierender) Substanzen auf Paramäzien und Enzyme bei Röntgen- und Radiumbestrahlung von A. Jodlbauer (Deutsches Archiv f. Klinische Medizin **80**, 448 ff. 1904). Nach achtstündiger, in Pausen von je $2^1/_2$ Minuten, je 30 Sekunden dauernder Bestrahlung mit Röntgenlicht bleiben Paramäzien, falls kein Eosin zugegen, unbeschädigt. Ist Eosin zugegen, so gehen sie bei Bestrahlung in der gleichen Zeit zugrunde wie im Dunkeln. Paramäzien sind also indifferent gegen Röntgenstrahlen, die Giftwirkung des Eosins auf diese Organismen wird durch Röntgenstrahlen nicht geändert. Das gleiche Resultat ergaben für Röntgenstrahlen Versuche mit Invertin, für Radiumstrahlen Versuche mit Paramäzien, Invertin und Diastase. Die Untersuchung wurde auf Veranlassung v. Tappeiners ausgeführt. *O. Gros.*

---

19. Über vollständige Gefrierpunktskurven binärer Metalllegierungen von A. W. Knapp (Drud. Ann. **6**, 754—773. 1901). Der Verf. hat die Schmelzpunkte der sechs Legierungen von je zweien der Metalle Wismut, Zinn, Blei und Kadmium untersucht, und zwar im ganzen Konzentrationsgebiet. Die Messung geschah durch Beobachtung der Abkühlungsgeschwindigkeit von geschmolzenen Legierungen bekannter Konzentration. Es wurde, wie zu erwarten, in allen Fällen sowohl der von Rudberg als „erster Schmelzpunkt" bezeichnete Punkt, als auch der Schmelzpunkt der eutektischen Legierung, der „zweite Schmelzpunkt" aufgefunden. Die von Ostwald gegebene bekannte Erklärung dieser zwei Schmelzpunkte wird vom Verf. der Deutung der Versuche zugrunde gelegt. Es ergaben sich folgende Zahlen für die Zusammensetzung der eutektischen Legierungen:

SnBi	56 % *Bi*
PbBi	57 % *Bi*
CdBi	60 % *Bi*
CdSn	70 % *Sn*
PbSn	66 % *Sn*
PbCd	16 % *Pb*

Guthrie hatte nach einer verschiedenen, wohl weniger zuverlässigen Methode, nämlich durch Analyse der eutektischen Mischung, im ersten Fall 46·6 % *Bi* gefunden, in den beiden folgenden nahe übereinstimmende Zahlen.

V. Rothmund.



Über die Erniedrigung des Gefrierpunktes in den verdünnten Auflösungen stark dissociierter Elektrolyte.

Von

Hans Jahn.

Die Messungen, deren erste Resultate ich in der nachstehenden Abhandlung zur Veröffentlichung bringe, stehen in engem Zusammenhange mit meinen frühern Untersuchungen über den Dissociationsgrad und das Dissociationsgleichgewicht stark dissociierter Elektrolyte[1]). Ich habe versucht, der Lösung dieses Problems durch eine systematische, möglichst genaue Messung der Gefrierpunktserniedrigung in verdünnten Lösungen stark dissociierter, binärer Elektrolyte näher zu kommen, und zwar habe ich mich zunächst mit einigen Alkalihalogenverbindungen beschäftigt.

Der von mir benutzte Gefrierapparat war im wesentlichen dem Apparat von Hausrath[2]) nachgebaut, den mir mein hochverehrter Kollege Nernst in liebenswürdigster Weise für einige Zeit als Modell überlassen hat.

Der eigentliche Gefrierkessel bestand aus einem nahezu zylindrischen Messinggefäss, das aussen und innen stark vernickelt war, und das mit einem breiten, abgeschliffenen Rand versehen war, um unter Zuhilfenahme eines Kautschukringes den Deckel durch Fangschrauben wasserdicht aufschrauben zu können. Der ebenfalls auf beiden Seiten stark vernickelte Deckel trug auf seiner obern Seite einen Messingkasten für den Rührmechanismus und zwei Schornsteine, um von aussen her die Thermometer und die Pipette zur Entnahme von Analysenproben in die Gefriergefässe einführen zu können. An der untern Seite des Deckels waren zwei stark vernickelte Messingstäbe angebracht, die einen Teller trugen, auf welchem in Suberitpolstern die beiden durch eine Glasscheibe und Luftschicht voneinander getrennten Gefriergefässe stan-

[1]) Diese Zeitschr. **33,** 545 (1900); **37,** 490 (1901).

[2]) Drud. Ann. **9,** 522 (1902).

den. Als Gefriergefässe benutzte ich zylindrische Gefässe aus Jenaer Glas von 9 cm Durchmesser und 17·5 cm Höhe, welche ungefähr einen Liter Flüssigkeit fassten, und durch aufgepasste Ebonitdeckel verschlossen werden konnten. Diese Ebonitdeckel waren mit je einer zentralen Bohrung für die Aufnahme der Thermometer und einer seitlichen Bohrung für den Durchlass der Rührerstange versehen.

Von den beiden Gefriergefässen war das eine mit 750 ccm der zu untersuchenden Lösung, das andere mit der gleichen Menge reinsten Wassers beschickt, so dass der Gefrierpunkt der Lösung und des Wassers bei jedem Versuch unmittelbar nacheinander bestimmt werden konnten.

Der Gefrierkessel stand, durch drei starke Eisenstäbe am Aufschwimmen gehindert, in einem geräumigen, aus Bleiblech hergestellten Kühlbad, das je nach der Konzentration der zu untersuchenden Lösung eine verschieden konzentrierte Kochsalzlösung in innigem Gemenge mit fein zerstossenem Eis enthielt. Es hat sich diese von Abegg vorgeschlagene Herstellung des Kühlbades vortrefflich bewährt. Man hat die Temperatur des Bades vollkommen in der Hand, und bei kräftigem Rühren bleibt dieselbe in den Grenzen von zwei bis drei Hundertsteln eines Grades konstant.

Der Gang eines Versuchs war folgender:

Die beiden mit den betreffenden Flüssigkeiten beschickten Gefriergefässe, die mit ihren Deckeln und Rührern versehen waren, wurden in eine stark abgekühlte Kochsalzlösung eingetaucht und langsam unter vorsichtigem Rühren etwa 1·5° unter den erwarteten Gefrierpunkt der Lösung unterkühlt. Der Gang dieser Unterkühlung wurde durch ein in die Lösung eingetauchtes Thermometer messend verfolgt. Dann wurde durch Einimpfen eines Splitters reinen Eises in der Lösung und in dem Wasser die Eisabscheidung eingeleitet; dieselbe war stets eine sehr reichliche. Hierauf stellte man die beiden Gefriergefässe an Ort und Stelle, schraubte die Rührerstangen in ihre Führungen, setzte den Deckel mit den Gefriergefässen auf den in dem Kühlbad stehenden Kessel, verschraubte alles wasserdicht und füllte das Kühlbad auf, bis der Deckel des Kessels von einer 5—6 cm hohen Schicht des Magmas von Salzlösung und Eis bedeckt war.

Nunmehr wird das Thermometer, das sich während der bisherigen Manipulationen in Eiswasser befunden hat, mit reinem destilliertem, auf 0° abgekühltem Wasser abgespült und in das die Lösung enthaltene Gefriergefäss eingesetzt. Das Thermometer tauchte bei allen Versuchen gleich tief ein. Es wurde von einer auf dem Kühlkessel montierten

Klemme in seiner Lage fixiert und mit Hilfe eines Lotes senkrecht gestellt. Dann wurde das von einem kleinen Heissluftmotor getriebene Rührwerk in Gang gesetzt. Der Motor trieb das Rührwerk für die Gefriergefässe sowohl als für das Kühlbad und ausserdem die Klopfvorrichtung für die Thermometer.

Ich liess das Rührwerk etwa eine Stunde im Gange, ehe ich mit den Ablesungen begann. Die letztern wurden mittels eines gleich näher zu besprechenden Ablesemikroskops ausgeführt, und zwar während 40 Minuten in regelmässigen Intervallen von zehn Minuten. Die Thermometer stellten sich innerhalb einiger Zehntausendstel Grade konstant ein. War so die Gleichgewichtstemperatur zwischen der Lösung und dem Eise ermittelt, so wurde das Thermometer entfernt und mittels einer vorgekühlten Hahnpipette etwa 200 ccm der Lösung dem Gefriergefäss entnommen, welche in einem Kölbchen aus Jenaer Glas für die Analyse beiseite gestellt wurden. Das Thermometer wurde dann wieder mit abgekühltem, reinem Wasser abgespült und in das zweite mit Wasser und Eis beschickte Gefriergefäss eingesetzt. Der Gefrierpunkt des Wassers wurde in derselben Weise abgelesen wie der der Lösung.

Ohne auf die zahlreichen kleinen Handgriffe und Vorteile näher einzugehen, die sich im Verlaufe der Untersuchung als zweckdienlich herausgestellt haben, möchte ich nur einigen wenigen praktischen Bemerkungen Raum geben.

Die Rührer waren aus stark vergoldetem Feinsilber hergestellt, und zwar bediente ich mich der von W. A. Roth[1]) angegebenen Doppelrührer, die sich vortrefflich bewährt haben. Die beiden, 4 cm voneinander entfernten Schaufeln bestanden aus Silberdrahtnetz, dem durch einen massiven Rand der nötige Halt gegeben war. Es bieten derartige Schaufeln den Vorteil, dass sich das Eis meistens in den Maschen des Netzes verfilzt, so dass man mit dem Eis rührt, wodurch eine grosse Konstanz der Temperatur erzielt wird. Die ganze Rührvorrichtung war so abgeglichen, dass bei dem tiefsten Stande die untere Platte das Rührers 1 cm über dem Boden des Gefriergefässes, bei dem höchsten Stande die obere Platte 1 cm unter dem Niveau der Flüssigkeit stand. Der Rührer machte in der Minute 30—36 Hübe. Als Rührer für das Kühlbad benutzte ich zunächst nach dem Vorschlage von Hausrath zwei Turbinen. Dieselben wurden dann aber, da sie sich als nicht ausreichend erwiesen, durch zwei kräftige Schaufeln ersetzt. Die Temperatur des Kühlbades war, wie schon bemerkt wurde, inner-

[1]) Diese Zeitschr. **43,** 539 (1903).

halb von zwei bis drei Hundertstel Graden konstant. Es wurde dafür Sorge getragen, dass die Temperatur des Kühlbades stets nur wenige Zehntel eines Grades unter dem Gefrierpunkt der Lösung lag. Übrigens spielt diese Badtemperatur bei der reichlichen Eismenge, die sich sowohl in der Lösung wie in dem Wasser befand, eine ganz untergeordnete Rolle. Ich habe mich durch eine Reihe von Versuchen davon überzeugt, dass ich bei sehr weit auseinander liegenden Badtemperaturen doch immer dieselben Gefrierpunktsdifferenzen erhielt.

Alle für die Messungen bestimmten Flüssigkeiten, sowohl die Lösungen wie das Wasser, kamen nur mit anhaltend ausgedämpften Gefässen aus Jenaer Geräteglas in Berührung. Der Wasservorrat befand sich in einem zehn Liter fassenden Kolben aus Jenaer Glas und war mit den nötigen Vorrichtungen versehen, um die beim Ablassen des Wassers nachgesaugte Luft von Ammoniak und Kohlensäure zu befreien. Das Wasser war das von C. A. F. Kahlbaum „für physikalische Zwecke" hergestellte destillierte Wasser, dessen Leitvermögen zwischen 1 und $1{\cdot}5 \times 10^{-6}$ reziproken Ohm schwankte.

Ich benutzte bei meinen Messungen zwei von Herrn Fuess in Steglitz ausgeführte Thermometer (A und B). Dieselben waren in Hundertstelgrade eingeteilt und zeigten in dem meist benutzten Intervall nach dem Prüfungsschein der Reichsanstalt nur ganz verschwindende Kaliber- und Gradfehler. Die Ablesungen wurden mit einem ebenfalls aus den Fuessschen Werkstätten stammenden Mikroskop ausgeführt. Das Okular des Ablesemikroskops war mit einer Teilung versehen, deren zehn Teilstriche genau einem Teilstrich der Thermometer entsprechen. Um dasselbe Okular für beide Thermometer benutzen zu können, ist das Objektiv in einem Auszug montiert, und zwar sind die Linsen derart berechnet, dass bei Stellung A die Okularskala genau auf die Teilung des Thermometers A, bei Stellung B genau auf die Teilung des Thermometers B passt. Das ganze Mikroskop ist auf einem Stativ aus T-Eisen montiert, so dass eine Verrückung nach hergestellter genauer Einstellung ausgeschlossen ist. Ich möchte nicht versäumen, Herrn Fuess für die meisterhafte Ausführung dieser Apparate, die mir meine Messungen wesentlich erleichtert haben, auch an dieser Stelle meinen Dank auszusprechen.

Die Temperatur des Kühlbades wurde mit einem von C. Richter verfertigten, in Fünfzigstelgrade eingeteilten Thermometer abgelesen; ausserdem stand auf dem Deckel des Kühlbades in nächster Nähe des Thermometers ein kleines, in Zehntelgrade eingeteiltes Thermometer, um die Lufttemperatur zu ermitteln. Ich hatte so die nötigen Daten

beisammen, um die Korrektur für den herausragenden Faden zu ermitteln. Dieselbe erwies sich aber für die uns allein interessierende Temperaturdifferenz zwischen dem Wasser und der Lösung, wie zu erwarten war, als vollkommen belanglos. Jede Lösung wurde mit beiden Thermometern untersucht. Die Thermometer in den Gefriergefässen wurden fortdauernd leise geklopft, und nur für den Moment der Ablesung wurde das Klopfwerk ausgeschaltet. Es hat sich, ich weiss nicht auf wessen Initiative, die Unsitte eingebürgert, die Thermometer von oben zu klopfen. Es hat das gar keinen Zweck, denn man erreicht durch starkes Klopfen von oben nicht den zehnten Teil des Effektes wie durch leises Klopfen von der Seite; wohl aber werden durch das Klopfen von oben leicht Deformationen des Thermometergefässes herbeigeführt, welche die Einstellungen in verhängnisvoller Weise beeinflussen können. Meine Klopfer bestanden aus zwei kleinen Klavierhämmern, die in bestimmtem Rhythmus von der Seite leise gegen die Thermometer anschlugen.

Die Einrichtung meines Ablesemikroskops gestattete die direkte Ablesung der Tausendstel eines Grades und die Abschätzung von zwei Zehntausendsteln. Wirkliche Bedeutung werden aber wohl nur die Tausendstel eines Grades haben, während ich die Zehntausendstel für höchst unsicher halte. Man hat entschieden die Leistungsfähigkeit der Quecksilberthermometer überschätzt. Nach meinen Erfahrungen, die sich mit denen eines so gewiegten Kenners, wie Dr. Grützmacher, vollkommen decken, hat man alles Erreichbare erreicht, wenn man eine Temperaturdifferenz mit Hilfe eines Quecksilberthermometers auf fünf bis sechs Zehntausendstel eines Grades bestimmt hat. Darüber, ob man mit Hilfe elektrischer Methoden weiter kommen wird, erwarte ich Aufklärung von den Versuchen, die ich für den nächsten Winter plane. Jedenfalls sollte man derzeit mit Hilfe von Quecksilberthermometern keine Lösungen untersuchen, deren Gefrierpunkt viel weniger als 0·1° beträgt.

Die Analysen der Lösungen, deren Gleichgewichtstemperatur mit dem Eise ermittelt war, wurden nach der Volhardschen Methode ausgeführt, die bei einiger Sorgfalt ausserordentlich genaue Resultate gibt. Ich halte diese Art des Experimentierens mit reichlicher Eisabscheidung und nachheriger Analyse der Lösung für zweckdienlicher als die bisher eingehaltene mit dem Pipettieren. Zu meiner Freude wurde ich durch die während dieser Messungen erscheinende Arbeit von Th. W. Richards[1]) darüber belehrt, dass dieser ausgezeichnete Experimentator derselben Ansicht ist.

---

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **25**, 291 (1903).

Ich lasse nunmehr das für die einzelnen Elektrolyte gewonnene Versuchsmaterial folgen:

Lithiumchlorid.

Ich habe das für die Messungen bestimmte Salz selber nach den Angaben von Stas[1]) aus käuflichem Lithiumcarbonat dargestellt, und zwar wurde das Carbonat fünfmal gefällt und wieder aufgelöst unter Beobachtung aller von Stas empfohlenen Vorsichtsmassregeln.

Zur Prüfung der Reinheit des Salzes wurde dasselbe einer Analyse unterzogen.

Es wurden etwa 6 g des Salzes in 120 ccm destillierten Wasser aufgelöst. Von dieser Lösung lieferten:

26·1955 g : 4·7580 g $AgCl$
32·0455 g : 5·8253 g „ ,

so dass sich der Chlorgehalt von 100 g der Lösung zu:

4·4908 g Cl
4·4944 g Cl
Mittel 4·4926 g Cl.

berechnet.

51·9224 g der Lösung lieferten nach dem Eindampfen, Abrauchen mit Schwefelsäure und Glühen:

$$3{\cdot}6160\,\mathrm{g}\ Li_2SO_4,$$

es enthielten sonach 100 g der Lösung:

$$0{\cdot}8892\,\mathrm{g}\ Li.$$

Wir erhalten demnach das Atomverhältnis:

$$Li : Cl = 1 : 1{\cdot}002.$$

Das Salz war also vollkommen rein.

Es bezeichnet in den nachfolgenden Tabellen:

p die in 100 g der dem Gefriergefäss entnommenen Lösung enthaltenen Gramme Salz;

N die von 1000 g Wasser gelöste Anzahl von Grammmolekulargewichten des Salzes;

Δ die gefundene Gefrierpunktserniedrigung, und zwar ist in der Klammer beigefügt, mit welchem Thermometer dieselbe gemessen ist;

$\frac{\Delta}{N}$ die molekulare Gefrierpunktserniedrigung.

[1]) Oeuvres **1**, 689.



Tabelle 1.

Lithiumchlorid.

p	N	Δ	$\frac{\Delta}{N}$
1·2418 1·2416 1·2417	0·2938	1·0370 (A)	3·530
1·2420 1·2428 1·2424	0·2939	1·0389 (B)	3·535
1·0690 1·0690 1·0690	0·2544	0·8873 (A)	3·488
1·0689 1·0686 1·0688	0·2543	0·8879 (B)	3·491
0·8592 0·8591 0·8592	0·2040	0·7096 (A)	3·478
0·8573 0·8575 0·8574	0·2036	0·7090 (B)	3·483
0·6344 0·6347 0·6346	0·1503	0·5200 (A)	3·459
0·6383 0·6378 0·6381	0·1512	0·5261 (B)	3·480
0·4129 0·4127 0·4128	0·09758	0·3435 (A)	3·520
0·4101 0·4110 0·4106	0·09706	0·3426 (B)	3·530
0·3168 0·3163 0·3166	0·07477	0·2650 (A)	3·544
0·3154 0·3152 0·3153	0·07446	0·2645 (B)	3·552
0·2151 0·2151 0·2151	0·05075	0·1794 (A)	3·536
0·2133 0·2131 0·2132	0·05030	0·1793 (B)	3·565

p	N	Δ	$\frac{\Delta}{N}$
0·1600			
0·1601			
0·1601	0·03775	0·1346 (A)	3·568
0·1596			
0·1597			
0·1597	0·03766	0·1356 (B)	3·601
0·10655			
0·10657			
0·10656	0·02511	0·0910 (A)	3·624
0·10587			
0·10585			
0·10586	0·02495	0·0907 (B)	3·636

Natriumchlorid.

Das Salz war durch Fällen mittels gasförmiger Salzsäure aus einer gesättigten Lösung, sorgfältigem Absaugen an der Pumpe, Verdrängen der Mutterlauge durch Wasser und verdünnten Alkohol, sowie schliessliches Glühen gereinigt.

Tabelle 2.

Natriumchlorid.

p	N	Δ	$\frac{\Delta}{N}$
1·7371			
1·7376			
1·7374	0·3022	1·0279 (A)	3·401
1·7240			
1·7233			
1·7237	0·2998	1·0207 (B)	3·404
1·4560			
1·4562			
1·4561	0·2526	0·8598 (A)	3·404
1·4587			
1·4570			
1·4579	0·2529	0·8626 (B)	3·411
1·1597			
1·1587			
1·1592	0·2005	0·6883 (A)	3·433
1·1660			
1·1664			
1·1662	0·2017	0·6906 (B)	3·424
0·8737			
0·8732			
0·8735	0·1506	0·5165 (A)	3·429

p	N	$\varDelta$	$\frac{\varDelta}{N}$
0·8722			
0·8725			
0·8724	0·1504	0·5172 (B)	3·438
0·5834			
0·5840			
0·5837	0·1004	0·3475 (A)	3·462
0·5835			
0·5836			
0·5836	0·1004	0·3492 (B)	3·478
0·4417			
0·4411			
0·4414	0·07579	0·2646 (A)	3·484
0·4418			
0·4416			
0·4417	0·07584	0·2650 (B)	3·494
0·2938			
0·2937			
0·2938	0·05037	0·1757 (A)	3·488
0·2936			
0·2934			
0·2935	0·05032	0·1765 (B)	3·508
0·2224			
0·2224			
0·2224	0·03810	0·1355 (A)	3·556
0·2217			
0·2214			
0·2216	0·03796	0·1345 (B)	3·543
0·1473			
0·1471			
0·1472	0·02520	0·0890 (A)	3·524
0·1472			
0·1472			
0·1472	0·02520	0·0900 (B)	3·572

Kaliumchlorid.

Das Salz wurde nach dem Vorschlage von F. W. Küster, um es von den letzten Spuren von Kaliumbromid zu befreien, in salzsaurer Lösung mit Chlor behandelt und einige Male umkristallisiert. Wiederholte Analysen derartig gereinigter Salzproben haben dasselbe stets als vollkommen rein erwiesen.

Tabelle 3.

Kaliumchlorid.

p	N	Δ	$\frac{\Delta}{N}$
2·4698 2·4710 2·4704	0·3395	1·1320 (A)	3·337
2·4587 2·4563 2·4575	0·3377	1·1292 (B)	3·344
1·8930 1·8924 1·8927	0·2586	0·8709 (A)	3·368
1·8924 1·8924 1·8924	0·2586	0·8711 (B)	3·369
1·4777 1·4754 1·4766	0·2009	0·6795 (A)	3·382
1·4763 1·4735 1·4749	0·2007	0·6800 (B)	3·389
1·1089 1·1086 1·1088	0·1503	0·5130 (A)	3·413
1·1114 1·1114 1·1114	0·1507	0·5145 (B)	3·414
0·7433 0·7413 0·7423	0·1002	0·3478 (A)	3·472
0·7416 0·7425 0·7421	0·1002	0·3465 (B)	3·457
0·5626 0·5623 0·5625	0·07583	0·2640 (A)	3·482
0·5615 0·5612 0·5614	0·07568	0·2640 (B)	3·488
0·3746 0·3742 0·3744	0·05038	0·1760 (A)	3·494
0·3754 0·3750 0·3752	0·05048	0·1770 (B)	3·506



p	N	Δ	$\frac{\Delta}{N}$
0·2815			
0·2811			
0·2813	0·03781	0·1340 (*A*)	3·544
0·2808			
0·2805			
0·2807	0·03773	0·1340 (*B*)	3·551
0·1901			
0·1898			
0·1900	0·02552	0·0905 (*A*)	3·547
0·1884			
0·1883			
0·1884	0·02527	0·0900 (*B*)	3·562

Cäsiumchlorid.

Das benutzte Präparat stammte aus der Fabrik von Merck. Es wurden 5 g desselben in etwa 100 ccm Wasser aufgelöst.

28·3400 g dieser Lösung lieferten:

$$1{\cdot}2305 \text{ g } AgCl,$$

somit enthielten 100 g der Lösung:

$$1{\cdot}0735 \text{ g } Cl.$$

45·2279 g derselben Lösung lieferten nach dem Eindampfen, Abrauchen mit Schwefelsäure und Ausglühen:

$$2{\cdot}4871 \text{ g } Cs_2SO_4,$$

so dass sich für 100 g der Lösung:

$$4{\cdot}0391 \text{ g } Cs$$

ergeben. Wir finden demnach das Atomverhältnis:

$$Cs : Cl = 1{\cdot}0037 : 1.$$

Das Salz war also jedenfalls sehr rein.

Tabelle 4.

Cäsiumchlorid.

p	N	Δ	$\frac{\Delta}{N}$
3·3960			
3·4016			
3·3988	0·2089	0·6968 (*A*)	3·336
3·3709			
3·3684			
3·3697	0·2070	0·6887 (*B*)	3·327
2·5686			
2·5666			
2·5676	0·1564	0·5273 (*A*)	3·371

p	N	Δ	$\frac{\Delta}{N}$
2·5718 2·5708 2·5713	0·1567	0·5284 (*B*)	3·372
1·7270 1·7258 1·7264	0·1043	0·3571 (*A*)	3·424
1·7201 1·7199 1·7200	0·1039	0·3572 (*B*)	3·438
1·2868 1·2855 1·2862	0·07735	0·2681 (*A*)	3·466
1·2817 1·2803 1·2810	0·07703	0·2673 (*B*)	3·470
0·86035 0·86047 0·86041	0·05152	0·1807 (*A*)	3·507
0·87033 0·87007 0·87020	0·05211	0·1829 (*B*)	3·510
0·65130 0·65208 0·65169	0·03894	0·1374 (*A*)	3·528
0·65020 0·65019 0·65020	0·03885	0·1381 (*B*)	3·555
0·43048 0·43087 0·43068	0·02568	0·0914 (*A*)	3·560
0·42787 0·42798 0·42793	0·02551	0·0913 (*B*)	3·579

Kaliumbromid.

Das Salz war von Herrn W. A. Roth umkristallisiert und durch Analysen als rein befunden worden.

Tabelle 5.
Kaliumbromid.

p	N	Δ	$\frac{\Delta}{N}$
3·4981 3·4987 3·4984	0·3044	1·0241 (*A*)	3·365

p	N	Δ	$\frac{\Delta}{N}$
3·4864			
3·4903			
3·4884	0·3035	1·0202 (*B*)	3·362
2·9296			
2·9306			
2·9301	0·2534	0·8558 (*A*)	3·377
2·9292			
2·9300			
2·9296	0·2534	0·8562 (*B*)	3·379
2·3592			
2·3597			
2·3595	0·2029	0·6869 (*A*)	3·386
2·3584			
2·3567			
2·3576	0·2027	0·6880 (*B*)	3·395
1·7868			
1·7900			
1·7884	0·1529	0·5228 (*A*)	3·420
1·7824			
1·7815			
1·7820	0·1523	0·5203 (*B*)	3·416
1·1961			
1·1963			
1·1962	0·1016	0·3492 (*A*)	3·436
1·2002			
1·2010			
1·2006	0·1020	0·3494 (*B*)	3·425
0·9027			
0·9028			
0·9028	0·07649	0·2637 (*A*)	3·448
0·9013			
0·9010			
0·9012	0·07635	0·2640 (*B*)	3·458
0·6030			
0·6028			
0·6029	0·05093	0·1775 (*A*)	3·486
0·6014			
0·6017			
0·6016	0·05081	0·1775 (*B*)	3·493
0·4544			
0·4541			
0·4543	0·03832	0·1342 (*A*)	3·503
0·4540			
0·4539			
0·4540	0·03829	0·1347 (*B*)	3·518

p	N	Δ	$\frac{\Delta}{N}$
0·3020 0·3019 0·3020	0·02543	0·0897 (A)	3·528
0·3014 0·3013 0·3014	0·02538	0·0906 (B)	3·570

Natriumbromid.

Das Salz wurde durch mehrmaliges Umkristallisieren gereinigt.

Tabelle 6.

Natriumbromid.

p	N	Δ	$\frac{\Delta}{N}$
3·0524 3·0502 3·0513	0·3055	1·0500 (A)	3·437
3·0464 3·0472 3·0468	0·3051	1·0524 (B)	3·450
2·5611 2·5614 2·5613	0·2552	0·8770 (A)	3·437
2·5140 2·5116 2·5128	0·2502	0·8628 (B)	3·448
2·0331 2·0335 2·0333	0·2015	0·6974 (A)	3·461
2·0556 2·0567 2·0562	0·2038	0·7045 (B)	3·457
1·5633 1·5641 1·5637	0·1542	0·5371 (A)	3·483
1·5570 1·5562 1·5566	0·1535	0·5346 (B)	3·483
1·0320 1·0320 1·0320	0·1012	0·3560 (A)	3·517
1·0370 1·0380 1·0375	0·1018	0·3567 (B)	3·505



p	N	Δ	$\frac{\Delta}{N}$
0.80953			
0.80878			
0.80916	0.07919	0.2772 (*A*)	3.500
0.80690			
0.80641			
0.80666	0.07894	0.2776 (*B*)	3.516
0.55388			
0.55313			
0.55351	0.05403	0.1910 (*A*)	3.535
0.54936			
0.54901			
0.54919	0.05361	0.1904 (*B*)	3.552
0.39092			
0.39057			
0.39075	0.03808	0.1354 (*A*)	3.555
0.39105			
0.39125			
0.39115	0.03812	0.1362 (*B*)	3.573
0.26040			
0.26071			
0.26056	0.02536	0.0909 (*A*)	3.584
0.26180			
0.26166			
0.26170	0.02547	0.0922 (*B*)	3.620

In der Reihe der untersuchten Elektrolyte nimmt das Lithiumchlorid eine isolierte Stellung ein, insofern die molekulare Gefrierpunktserniedrigung mit sinkender Konzentration der Lösungen zunächst bis zu einem Minimum sinkt, um dann zu steigen; während für die übrigen Salze durchweg ein Ansteigen der molekularen Gefrierpunktserniedrigung mit sinkender Konzentration der Lösung zu konstatieren ist. Dieselbe Erscheinung haben schon Loomis[1]) und Biltz[2]) beobachtet. Ein Blick auf die von Thomsen ermittelten Lösungswärmen der drei Alkalichloride:

$$(LiCl,\ aq) = +\,8.44 \text{ Kal.}$$
$$(NaCl,\ aq) = -\,1.18 \text{ „}$$
$$(KCl,\ aq) = -\,4.41 \text{ „}$$

belehrt uns, dass bei dem Auflösen des Lithiumchlorids in Wasser etwas anderes vorgeht als bei der Auflösung der beiden andern Chloride. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass sich Hydrate bilden, welche für die konzentriertern Lösungen die aus dem Analysenbefunde berechneten

[1]) Wied. Ann. **60**, 527 (1897).

[2]) Diese Zeitschr. **40**, 185 (1902).

molekularen Konzentrationen zu klein, die molekularen Gefrierpunktserniedrigungen daher zu gross erscheinen lassen. Biltz hat auf diese Verhältnisse nachdrücklich hingewiesen.

Ich halte es nun für vollkommen legal, aus den für jede Lösung mit den beiden verschiedenen Thermometern erhaltenen Gefrierpunktserniedrigungen in der Weise ein Mittel zu bilden, dass man das Mittel der beiden molekularen Gefrierpunktserniedrigungen $\left(\frac{\Delta}{N}\right)$ mit dem Mittel der durch die Analysen bestimmten molekularen Konzentrationen multipliziert. Auf diese Weise entstehen für die sechs untersuchten Salze die folgenden Mittelwerte.

Lithiumchlorid.

N	Δ
0·2938	1·0377
0·2544	0·8879
0·2038	0·7093
0·1508	0·5232
0·09732	0·3431
0·07462	0·2648
0·05053	0·1794
0·03771	0·1352
0·02503	0·0909

Natriumchlorid.

N	Δ
0·3010	1·0242
0·2528	0·8615
0·2011	0·6895
0·1505	0·5170
0·1004	0·3485
0·07582	0·2645
0·05035	0·1760
0·03803	0·1350
0·02520	0·0895

Kaliumchlorid.

N	Δ
0·3386	1·1311
0·2586	0·8710
0·2008	0·6800
0·1505	0·5140
0·1002	0·3470
0·07576	0·2640
0·05043	0·1765
0·03777	0·1340
0·02534	0·0893

Cäsiumchlorid.

N	Δ
0·2079	0·6927
0·1566	0·5281
0·1041	0·3572
0·07719	0·2677
0·05182	0·1818
0·03541	0·1378
0·02560	0·0914

Natriumbromid.

N	Δ
0·3053	1·0514
0·2527	0·8701
0·2027	0·7011
0·1539	0·5360
0·1015	0·3564
0·07907	0·2774
0·05382	0·1907
0·03810	0·1358
0·02542	0·0916

Kaliumbromid.

N	Δ
0·3040	1·0226
0·2534	0·8560
0·2028	0·6877
0·1526	0·5216
0·1018	0·3493
0·07642	0·2639
0·05087	0·1775
0·03831	0·1345
0·02541	0·0902

Einerseits, um mich davon zu überzeugen, innerhalb welcher Grenzen sich diese Gefrierpunktserniedrigungen wiedergewinnen lassen, ander-

seits, um einen später zu besprechenden Befund zu kontrollieren, habe ich am Schluss der ganzen Untersuchung einige verdünnte Auflösungen von Kaliumchlorid und Natriumchlorid noch einmal durchgemessen.

Die Resultate waren die folgenden.

p	N	Δ	$\frac{\Delta}{N}$
Tabelle 7. Kaliumchlorid.			
0·38165			
0·38157			
0·38161	0·05135	0·1806 (A)	3·517
0·37893			
0·37883			
0·37891	0·05099	0·1792 (B)	3·515
0·30150			
0·30113			
0·30132	0·04051	0·1424 (A)	3·515
0·30119			
0·30093			
0·30106	0·04048	0·1428 (B)	3·528
0·22600			
0·22584			
0·22592	0·03035	0·1074 (A)	3·539
0·22486			
0·22475			
0·22481	0·03013	0·1067 (B)	3·541
Tabelle 8. Natriumchlorid.			
0·24050			
0·24038			
0·24044	0·04120	0·1452 (A)	3·524
0·23957			
0·23928			
0·23943	0·04103	0·1453 (B)	3·542
0·17877			
0·17881			
0·17879	0·03062	0·1086 (A)	3·547
0·17852			
0·17814			
0·17833	0·03054	0·1087 (B)	3·560

Bilden wir wieder die Mittelwerte, so ergibt sich:

Kaliumchlorid.

N	Δ
0·05117	0·1799
0·04050	0·1426
0·03024	0·1071

Natriumchlorid.

N	Δ
0·04112	0·1453
0·03058	0·1087

Nun lassen sich die frühern Messungen für die Konzentrationen von 0·1 normal abwärts darstellen durch die Formel:

Kaliumchlorid.

$$\Delta = 3{\cdot}5605\,N - 0{\cdot}98196\,N^2.$$

N	Δ gef.	Δ ber.
0·1002	0·3470	0·3469
0·07576	0·2640	0·2642
0·05043	0·1765	0·1774
0·03777	0·1340	0·1331
0·02534	0·0893	0·0896

Natriumchlorid.

$$\Delta = 3{\cdot}5582\,N - 0{\cdot}87452\,N^2.$$

N	Δ gef.	Δ ber.
0·1004	0·3484	0·3485
0·07582	0·2648	0·2645
0·05035	0·1770	0·1760
0·03803	0·1341	0.1350
0·02520	0·0895	0·0890

Für die zuletzt angeführten Kontrollmessungen berechnen sich nach diesen Formeln die folgenden Gefrierpunktserniedrigungen:

Kaliumchlorid.

N	Δ gef.	Δ ber.
0·05117	0·1799	0·1796
0·04050	0·1426	0·1426
0·03024	0·1071	0·1068

Natriumchlorid.

N	Δ gef.	Δ ber.
0·04112	0·1453	0·1448
0·03058	0·1087	0·1080

Die ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen den berechneten und den gefundenen Werten spricht für die Genauigkeit der um mehr als ein Jahr auseinander liegenden Messungen.

Dieselben empirischen Formeln bieten ferner ein sehr bequemes Mittel, um die Ergebnisse meiner Messungen mit denen früherer Untersuchungen zu vergleichen. Es ergaben sich so die folgenden Gegeneinanderstellungen (siehe nächste Seite).

Die grössten Differenzen ergaben sich zwischen meinen Resultaten und denen von Abegg. Es liegt das wohl in erster Linie an dem Thermometer, denn das von Abegg benutzte Instrument scheint ganz besonders fatale Eigenschaften gehabt zu haben. Bezeichnenderweise



Kaliumchlorid.

Abegg[1])

N	Δ ber.	Δ gef.
0·0697	0·2433	0·2384
0·0583	0·2043	0·2013
0·0469	0·1648	0·1625
0·0354	0·1249	0·1238
0·0237	0·0838	0·0832
0·0118	0·0419	0·0431

Loomis[2])

N	Δ ber.	Δ gef.
0·1	0·3463	0·3445
0·05	0·1755	0·1749
0·035	0·1234	0·1235
0·03	0·1059	0·1055
0·02	0·0708	0·0709
0·02	0·0356	0·0360

Th. W. Richards[3])

N	Δ ber.	Δ gef.
0·1258	0·4324	0·433
0·0914	0·3273	0·328
0·0387	0·1363	0·137
0·0309	0·1090	0·112

Iones[4])

N	Δ ber.	Δ gef.
0·09646	0·3344	0·3346
0·078	0·2717	0·2724
0·0592	0·2074	0·2076
0·04	0·1408	0·1413
0·02	0·0708	0·0715
0·01095	0·0389	0·0394

Raoult[5])

N	Δ ber.	Δ gef.
0·1173	0·4032	0·4007
0·05845	0·2047	0·2026
0·02910	0·1028	0·1031
0·01448	0·0514	0·0509

sind die Abweichungen für die konzentrierten Lösungen am grössten: offenbar weil sich in der angesetzten Konzentration die Fehler der sukzessiven Pipettierungen summieren.

Natriumchlorid.

Loomis[6])

N	Δ ber.	Δ gef.
0·1	0·3471	0·3484
0·09	0·3131	0·3145
0·08	0·2791	0·2801
0·07	0·2448	0·2457
0·06	0·2103	0·2117
0·05	0·1757	0·1765
0·04	0·1409	0·1417
0·03	0·1060	0·1068
0·02	0·0708	0·0719
0·01	0·0356	0·0367

Jones[7])

N	Δ ber.	Δ gef.
0·1066	0·3693	0·3703
0·0976	0·3390	0·3398
0·0885	0·3080	0·3085
0·0793	0·2767	0·2770
0·07	0·2448	0·2452
0·0595	0·2086	0·2089
0·05	0·1757	0·1758
0·0395	0·1392	0·1398
0·0298	0·1052	0·1058
0·02	0·0708	0·0714
0·01	0·0356	0·0360

---

[1]) Diese Zeitschr. **20,** 207 (1896).
[2]) Wied. Ann. **57,** 495 (1896).
[3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **25,** 291 (1903).
[4]) Diese Zeitschr. **11,** 110 (1893). [5]) Diese Zeitschr. **27,** 617 (1898).
[6]) Wied. Ann. **51,** 500 (1894). [7]) Loc. cit.

Raoult[1])

N	Δ ber.	Δ gef.
0·1180	0·4077	0·4077
0·05829	0·2044	0·2073
0·03009	0·1063	0·1098

Die Werte von Loomis sind — wohl infolge eines konstanten Fehlers in der Bestimmung der Konzentration — durchweg um nahezu denselben Betrag höher als die meinigen, die mit den Messungen von Jones vorzüglich übereinstimmen.

Lithiumchlorid.

Meine Messungen lassen sich darstellen durch die empirische Formel:

$$\Delta = 3{\cdot}6116\, N - 0{\cdot}88570\, N^2.$$

N	Δ gef.	Δ ber.
0·09732	0·3431	0·3431
0·07462	0·2648	0·2646
0·05053	0·1794	0·1802
0·03771	0·1352	0·1349
0·02503	0·0909	0·0898

Beim Vergleich der nach dieser Formel berechneten Werte mit denen, die Loomis[2]) gefunden hat, ergibt sich:

N	Δ ber.	Δ gef.
0·0992	0·3496	0·3520
0·0496	0·1769	0·1770
0·0198	0·0711	0·0710
0·0099	0·0357	0·0363

Im grossen und ganzen schliessen sich also die Ergebnisse meiner Messungen denen der frühern Beobachter in befriedigender Weise an, denn der wegen der Unsicherheit der Kontrollierung, sowie der Bestimmung des Gradwertes der Thermometer zu erwartende Fehler von etwa 0·001° wird nur in wenigen Fällen überschritten.

Diskussion der Resultate.

Wenn wir nunmehr versuchen wollen, mit Hilfe dieser von jeder Theorie unabhängigen Versuchsergebnisse zu Schlüssen bezüglich der Konstitution der gelösten Elektrolyte zu gelangen, so müssen wir dieselben, um überhaupt eine Fragestellung zu ermöglichen, in den Dienst einer Theorie stellen.

Es kann aber meines Erachtens für keinen unvoreingenommenen Physiker und Chemiker zweifelhaft sein, dass in erster Linie die Theorie

[1]) Loc. cit. [2]) Wied. Ann. **60**, 527 (1897).

von Arrhenius bei allen derartigen Untersuchungen in Betracht zu ziehen ist. Denn wenn diese Theorie auch noch mancherlei Schwierigkeiten zu überwinden hat, und vielleicht auch noch mancher tiefer greifenden Modifikation unterliegen wird, so hat sie doch über so weit gestreckte Gebiete Licht verbreitet, dass ihre Grundanschauungen sich von der Wahrheit nicht weit entfernen können.

Vergleichen wir zunächst die mit Hilfe des einfachen van 't Hoffschen Gesetzes berechneten Ionenkonzentrationen mit den aus dem Leitvermögen abgeleiteten Werten.

Das van 't Hoffsche Gesetz sagt bekanntlich aus, dass für binäre Elektrolyte:

$$N + n_1 = \Delta \frac{q_0}{R T_0^2} \times 10^3$$

sein soll, und zwar bezeichnet:

N die von 1000 g Wasser gelöste Anzahl von Salzmolekeln;
n_1 die in derselben Wassermenge aufgelöste Anzahl von Grammionen;
q_0 die in Erg gemessene latente Schmelzwärme eines Grammes Eis;
R die Gaskonstante ($831{\cdot}46 \times 10^5$);
T_0 den Gefrierpunkt des reinen Wassers (273);
Δ die gefundene Gefrierpunktserniedrigung.

Für die latente Schmelzwärme des Eises benutzten wir die Angaben von Regnault und Bunsen.

Regnault fand 79·15 kal.,

und zwar bezieht sich diese Angabe auf die Nullkalorie. Da das Energieäquivalent dieser Kalorie

$$422 \times 10^5 \text{ Erg}$$

beträgt, so erhalten wir für die van 't Hoffsche Konstante den Wert:

$$\frac{79{\cdot}15 \times 422}{831{\cdot}46 \times (273)^2} \times 10^3 = 0{\cdot}5390.$$

Aus den Messungsergebnissen von Bunsen[1]) berechnet sich für die latente Schmelzwärme des Eises der folgende Wert.

Einer mittlern Kalorie entspricht folgende von dem Eiskalorimeter eingesaugte Quecksilbermenge:

0·01541 nach Bunsen
0·01544 nach Schuller und Wartha[2])
0·01547 nach Velten[3])

0·01544 g Hg im Mittel.

[1]) Pogg. Ann. **141**, 1 (1870).
[2]) Wied. Ann. **2**, 359 (1877).
[3]) Wied. Ann. **21**, 31 (1884).

Es beträgt ferner nach Bunsen die Dichte des Eises bei 0°:

0·91674

und die des Wassers bei derselben Temperatur:

0·99988.

Die Dichte des Quecksilbers bei 0° beträgt:

13·5959 nach Regnault
13·5953 nach Volkmann.

Die Kontraktion beim Schmelzen von 1 g Eis ergibt sich demnach zu: 0·09070 ccm = 1·23312 g Quecksilber,
so dass sich die latente Schmelzwärme des Eises zu:

79·87 mittl. Kalorien

berechnet. Die mittlere Kalorie ist der offiziellen für 17·5° so angenähert gleich, dass wir für das Energieäquivalent derselben

$$418{\cdot}6 \times 10^5 \text{ Erg}$$

ansetzen können. Demgemäss erhalten wir für die van 't Hoffsche Konstante den Wert:

$$\frac{79{\cdot}87 \times 418{\cdot}6}{831{\cdot}46 \times (273)^2} \times 10^3 = 0{\cdot}5395.$$

Beide Werte stimmen also vorzüglich untereinander überein. Wir werden im folgenden für die van 't Hoffsche Konstante den Wert:

0·5393

benutzen.

Für die Leitvermögen der kryoskopisch untersuchten Lösungen benutzten wir die Angaben von F. Kohlrausch[1]), sowie die von F. Kohlrausch und v. Steinwehr[2]). Dieselben lassen sich in dem uns interessierenden Konzentrationsintervall von 0·1 bis 0·01 normal mit ausreichender Annäherung mit Hilfe der Formel:

$$\mu = a + bN^{1/3}$$

darstellen, wie aus den folgenden kleinen Tabellen hervorgeht. Für konzentriertere Lösungen ist die Formel nicht anwendbar; wir dürfen auch für den beabsichtigten Vergleich die konzentriertern Lösungen nicht heranziehen, da nach brieflichen und mündlichen Mitteilungen meines verehrten Freundes Arrhenius derselbe seinen Satz:

$$\gamma = \frac{\mu}{\mu_\infty}$$

für konzentriertere Lösungen als nicht zutreffend betrachtet. Die für die Berechnung der Leitvermögen benutzen Interpolationsformeln sind:

---

[1]) Sitzungsberichte der Berliner Akademie **44,** 1002 (1900).

[2]) Sitzungsberichte der Berliner Akademie **26,** 581 (1902).

Lithiumchlorid.

$\mu = 100.54 - 39.13\, N^{1/3}$.

N	μ gef.	μ ber.
0·1	82·42	82·38
0·05	86·12	86·12
0·02	89·91	89·92
0·01	92·14	92·11

Natriumchlorid.

$\mu = 110.48 - 39.90\, N^{1/3}$.

N	μ gef.	μ ber.
0·1	92·02	91·96
0·05	95·71	95·78
0·02	99·62	99·65
0·01	101·89	101·95

Kaliumchlorid.

$\mu = 131.55 - 41.88\, N^{1/3}$.

N	μ gef.	μ ber.
0·1	112·03	111·91
0·05	115·75	115·92
0·02	119·96	119·98
0·01	122·43	122·33

Cäsiumchlorid.

$\mu = 135.47 - 47.26\, N^{1/3}$.

N	μ gef.	μ ber.
0·1	113·55	113·53
0·01	125·20	125·29
0·005	127·47	127·39
0·002	129·52	129·51

Kaliumbromid.

$\mu = 133.19 - 41.49\, N^{1/3}$.

N	μ gef.	μ ber.
0·1	113·93	114·22
0·05	117·78	117·90
0·02	121·87	121·93
0·01	124·40	124·25

Setzen wir ferner voraus, dass die fraglichen Elektrolyte in einer 0·0001-normalen Lösung vollkommen dissociiert sind, so ergeben sich die folgenden Werte:

Lithiumchlorid.

N	n_1 aus $\frac{\mu}{\mu_\infty}$	n_1 aus Δ
0·09732	0·08185	0·08771
0·07462	0·06392	0·06818
0·05053	0·04432	0·04622
0·03771	0·03359	0·03520
0·02503	0·02272	0·02399

Natriumchlorid.

N	n_1 aus $\frac{\mu}{\mu_\infty}$	n_1 aus Δ
0·1004	0·0853	0·0876
0·07582	0·0656	0·0668
0·05035	0·0446	0·0446
0·03803	0·0341	0·0348
0·02520	0·0230	0·0231

Kaliumchlorid.

N	n_1 aus $\frac{\mu}{\mu_\infty}$	n_1 aus Δ
0·1002	0·08679	0·0869
0·07576	0·06664	0·06661
0·05043	0·04525	0·04476
0·03777	0·03431	0·03450
0·02540	0·02342	0·02330

Cäsiumchlorid.

N	n_1 aus $\frac{\mu}{\mu_\infty}$	n_1 aus Δ
0·1041	0·09101	0·0885
0·07719	0·06875	0·06718
0·05182	0·04715	0·04623
0·03890	0·03588	0·03541
0·02560	0·02352	0·02369

Kaliumbromid.

N	n_1 aus $\frac{\mu}{\mu_\infty}$	n_1 aus Δ
0·1018	0·08835	0·0866
0·07642	0·06735	0·06590
0·05087	0·04570	0·04486
0·03831	0·03482	0·03423
0·02541	0·02344	0·02323

Für die Chloride des Natriums und des Kaliums ist die Übereinstimmung zwischen den beiden Zahlenreihen eine sehr befriedigende; für Lithiumchlorid ergibt das Leitvermögen kleinere, für Cäsiumchlorid und Kaliumbromid hingegen grössere Ionenkonzentrationen als die Gefrierpunktserniedrigung.

Es ist nun aber ein grosser Irrtum, wenn man aus der nahezu vollständigen Übereinstimmung zwischen den aus dem Leitvermögen und den aus der Gefrierpunktserniedrigung berechneten Ionenkonzentrationen, die sich für das Kaliumchlorid ergibt, auf die Gültigkeit der einfachen Gesetze für dieses Salz schliessen wollte, wie es unbegreiflicherweise neuerdings wieder geschehen ist. Denn die Ionenkonzentrationen sind aus der Gefrierpunktserniedrigung unter der Voraussetzung berechnet worden, dass jede Salzmolekel in zwei Ionen zerfällt. Gilt also die einfache Gefrierformel von van 't Hoff, so müsste notwendigerweise auch die einfache Gleichung für die Dissociationsisotherme:

$$\frac{n_1^2}{N - n_1} = \text{konst.}$$

gelten. Denn man kann bei Benutzung dieses Komplexes von Gesetzen nicht feilschen und ein Gesetz etwa als gültig, das andere aber als ungültig betrachten. Es sind aber die mit dem einfachen van 't Hoffschen Gesetz berechneten Ionenkonzentrationen weit davon entfernt, der



Gleichung:

$$\frac{n_1^2}{N - n_1} = \text{konst.}$$

zu gehorchen, wie die folgenden Zahlenreihen erweisen:

Natriumchlorid.

N	n_1	$\frac{n_1^2}{N - n_1}$
0·3010	0·2514	1·274
0·2528	0·2118	1·094
0·2011	0·1708	0·963
0·1505	0·1283	0·742
0.1004	0·0876	0·600
0·07582	0·06683	0·497
0·05035	0·04457	0·344
0·03803	0·03478	0·372
0·02520	0·02307	0·250

Kaliumchlorid.

N	n_1	$\frac{n_1^2}{N - n_1}$
0·3386	0·2714	1·096
0·2586	0·2111	0·938
0·2008	0·1659	0·789
0·1505	0·1267	0·675
0·1002	0·0869	0·568
0·07576	0·06661	0·485
0·05043	0·04476	0·353
0·03777	0·03450	0·364
0·02540	0·02330	0·259

Diese Zahlen konnten den Glauben erwecken, dass für die Lösungen, welche 0·05, bzw. 0·038 Grammmolkulargewichte des Salzes in 1000 g Wasser gelöst enthielten, die einfachen Gesetze mit grosser Annäherung zuträfen. Allein die am Schlusse der gesamten Messungen ausgeführten Kontrollversuche belehrten mich eines bessern. Es lagen bei den ältern Messungen offenbar kleine Versuchsfehler vor, denn die Kontrollmessungen ergaben:

Kaliumchlorid.

N	n_1	$\frac{n_1^2}{N - n_1}$
0·05117	0·04585	0·395
0·04050	0·03640	0·323
0·03024	0·02752	0·278

also eine stetige Abnahme der „Dissociationskonstante."

Es kann demnach keinem Zweifel unterliegen, dass die einfachen Gesetze in den von mir untersuchten Konzentrationen noch nicht zutreffen, dass also die mit diesen Gesetzen berechneten Ionenkonzentrationen jedenfalls unrichtig sind. Damit ist aber auch das Leitvermögen



als Mass für den Dissociationsgrad gerichtet, da die mit demselben berechneten Ionenkonzentrationen sehr angenähert mit den notorisch falschen Werten übeinstimmen, welche das einfache van 't Hoffsche Gesetz liefert. Dieser zuerst von Nernst gezogene Schluss ist unwiderleglich, so dass jede weitere Diskussion über diese Materie müssig ist.

Es wäre nun die weitere Frage zu untersuchen, ob die mit Hilfe des Leitvermögens berechneten Ionenkonzentrationen wenigstens für verdünntere Lösungen den einfachen Dissociationsgesetzen gehorchen. Untersuchen wir nach dieser Richtung zunächst das

Natriumchlorid.

Nimmt man wieder an, dass das Salz in einer 0·0001-normalen Lösung vollkommen dissociiert ist, so ergeben sich die folgenden Werte:

N	n_1	$\frac{n_1^2}{N - n_1}$
0·1	0·08512	0·487
0·05	0·04427	0·342
0·02	0·01843	0·216
0·01	0·009431	0·156
0·005	0·004800	0·115
0·002	0·001953	0·0812

Von einer auch nur angenäherten Konstanz der in der letzten Kolumne aufgestellten Zahlen ist also keine Rede. Dieser Befund wäre für die gesamte Theorie der elektrolytischen Dissociation geradezu vernichtend, wenn nicht die Leitvermögen der hochverdünnten Lösungen zu mancherlei Bedenken Anlass gäben. Es unterliegt für mich keinem Zweifel, dass sämtliche Salze in extrem verdünnten Lösungen einer wenn auch geringfügigen Hydrolyse unterliegen. Dazu kommt die Verunreinigung der Lösungen durch Glasbestandteile und schliesslich die alte Misere mit dem Wasser, die natürlich für extrem verdünnte Lösungen besonders schwer ins Gewicht fällt. Ich glaube daher in Übereinstimmung mit Rothmund und Drucker[1]), die in ihrer schönen Untersuchung über den Dissociationsgrad der Pikrinsäure dieselbe Vermutung ausgesprochen haben, dass die Leitvermögen der extrem verdünnten Lösungen stets etwas zu hoch ausfallen.

Setzt man nun für μ_∞ statt 108·10 den nur wenig verschiedenen Wert 106·85 an, so trifft das einfache Dissociationsgesetz für sehr verdünnte Lösung zu:

---

[1]) Diese Zeitschr. **46,** 827 (1903).

N	n_1	$\frac{n_1^2}{N - n_1}$
0·01	0·009541	0·198
0·005	0·004856	0·164
0·002	0·001976	0·163

Danach wäre also die Dissociationskonstante des Natriumchlorids zu

0·160

ungefähr anzusetzen.

Es fragt sich nun, ob die von mir abgeleiteten erweiterten Gesetze[1]) für die Gefrierpunktserniedrigung, sowie für die Dissociationsisotherme für die konzentriertern Lösungen zu derselben Dissociationskonstante führen.

Die beiden fraglichen Gesetze lauten:

$$\log\left(1 + \frac{N + n_1}{n}\right) = \frac{q_0}{R}\,\frac{T_0 - T}{T_0^2} + \frac{b}{2n^2}n_1^2 + \frac{a}{n^2}(N - n_1)n_1$$

Es bezeichnet:

n die Anzahl der in der Lösung vorhandenen Wassermolekeln;

a hängt ab von der Wechselwirkung zwischen den Ionen und den nicht dissociierten Molekeln;

b von der Wechselwirkung der freien Ionen untereinander.

Entwickelt man den natürlichen Logarithmus auf der linken Seite dieser Gleichung in eine Reihe, die man mit dem quadratischen Gliede abbricht, so ergibt sich:

$$n_1\left(1 - \frac{N}{n} - \frac{a}{n}N\right) = \left[\frac{q_0}{R}\,\frac{T_0 - T}{T_0^2}n - N\right] + \frac{N^2}{2n} + \frac{n_1^2}{2}\left(\frac{1}{n} + \frac{b}{n} - \frac{2a}{n}\right).$$

Der in der eckigen Klammer befindliche Ausdruck dieser Gleichung gibt offenbar nichts anderes als die mit Hilfe des van 't Hoffschen Gesetzes berechnete Anzahl der in 1000 g Wasser enthaltenen Grammionen.

Die durch Auflösung dieser in bezug auf „n_1“ quadratischen Gleichung berechneten Ionenkonzentrationen müssten dann der erweiterten Gleichung der Dissociationsisotherme:

$$\frac{n_1^2}{N - n_1}e^{-\frac{a}{n}N + n_1\left(\frac{2a}{n} - \frac{b}{n}\right)} = \text{konst.},$$

gehorchen, und zwar sind die Werte für die beiden Konstanten $\frac{a}{n}$ und $\frac{b}{n}$ so zu wählen, dass die Dissociationskonstanten dem für hoch verdünnte Lösungen mit Hilfe des Leitvermögens berechneten Werte:

[1]) Diese Zeitschr. **41,** 257 (1902).

0·160

gleich sind.

Das ist nun in der Tat ausführbar. Setzen wir:

$$\frac{a}{n} = -5; \qquad \frac{b}{n} = -3,$$

so ergeben sich für die von mir durchgemessenen Lösungen die folgenden zusammengehörenden Werte:

N	n_1	$\frac{n_1^2}{N-n_1}$	$\frac{n_1^2}{N-n_1} e^{5N-7n_1}$
0·3010	0·1217	0·0826	0·159
0·2528	0·1143	0·0943	0·150
0·2011	0·1048	0·114	0·150
0·1505	0·08951	0·131	0·149
0·1005	0·06987	0·160	0·162
0·07582	0·05675	0·169	0·166
0·05035	0·04018	0·159	0·154
0·04112	0·03418	0·168	0·163
0·03803	0·03234	0·184	0·177
0·03053	0·02648	0·171	0·166
0·02520	0·02201	0·152	0·147
		0·167	0·159

Wie man aus dieser Tabelle ersieht, sind für die Lösungen von 0·1-normal abwärts die an den Dissociationskonstanten anzubringenden Korrekturen ganz minimale, die gänzlich innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler liegen. Man müsste daher für diese Lösungen durch Auflösung der Gleichung:

$$\frac{n_1^2}{N-n_1} = 0{\cdot}167$$

mit grosser Annäherung die richtigen Ionenkonzentrationen berechnen können.

Zur Prüfung dieser Folgerung unserer Betrachtungen liegt in den von mir[1]) gemessenen elektromotorischen Kräften von aus Kochsalzlösungen zusammengestellten Konzentrationselementen das nötige Versuchsmaterial bereit.

Diese elektromotorischen Kräfte müssten der von mir erweiterten Nernstschen Formel:

$$E = \frac{\omega RT}{\varepsilon}\left[2\log\frac{n_1}{n_1'} + 5(N-N') - 2(n_1-n_1')\right]$$

entsprechen. Es bezeichnet hier ε die jeder Valenzstelle eigentümliche Ladung (9658 abs. ε), ω die Überführungszahl des Kations, und von

[1]) Loc. cit.

den Grössen N, bzw. n_1 beziehen sich die nicht gestrichelten auf die konzentriertere, die gestrichelten hingegen auf die verdünntere Lösung.

Untersuchen wir zunächst meine ältern, bereits veröffentlichten Messungen, die sich auf eine Temperatur von 18° beziehen ($\omega = 0{\cdot}396$). Gemäss der Gleichung:

$$\frac{n_1^2}{N - n_1} = 0{\cdot}167$$

berechnen sich für die in den Elementen verwendeten Lösungen die folgenden Ionenkonzentrationen:

N	n_1
0·005	0·004859
0·01	0·009465
0·02	0·01805
0·03002	0·02598
0·03999	0·03334
0·05007	0·04033
0·06005	0·04688

Setzen wir diese Werte in die obige Formel ein, so ergibt sich:

$\frac{N}{N'}$	E (Volt) berechnet	gefunden
$\frac{0{\cdot}01}{0{\cdot}005}$	0·01323 + 0·00016 = 0·01339	0·01323
$\frac{0{\cdot}02}{0{\cdot}01}$	0·01281 + 0·00033 = 0·01314	0·01293
$\frac{0{\cdot}03002}{0{\cdot}01000}$	0·02004 + 0·00067 = 0·02071	0·02056
$\frac{0{\cdot}03999}{0{\cdot}02000}$	0·01218 + 0·00069 = 0·01287	0·01268
$\frac{0{\cdot}05007}{0{\cdot}02000}$	0·01595 + 0·00105 = 0·01700	0·01670
$\frac{0{\cdot}06005}{0{\cdot}03002}$	0·01171 + 0·00108 = 0·01279	0·01255

Ich habe neuerdings eine zweite Messungsreihe bei etwas tieferer Temperatur (13°) ausgeführt. Die Ergebnisse derselben sind die nachstehenden:

N	n_1
0·04972	0·04009
0·03973	0·03315
0·01984	0·01792
0·02985	0·02584
0·01985	0·01792
0·009909	0·009382

$\frac{N}{N'}$	E (Volt) berechnet	gefunden
$\frac{0.04972}{0.01984}$	$0.01558 + 0.00102 = 0.01660$	0.01648
$\frac{0.03973}{0.01984}$	$0.01190 + 0.00067 = 0.01257$	0.01232
$\frac{0.02985}{0.009909}$	$0.01961 + 0.00065 = 0.02026$	0.02019
$\frac{0.01985}{0.009909}$	$0.01252 + 0.00032 = 0.01284$	0.01257

In beiden Versuchsreihen entsprechen also die gefundenen elektromotorischen Kräfte sehr angenähert den theoretisch berechneten. Dass die berechneten Werte stets etwas höher sind, als die gefundenen, spricht nach meiner Ansicht sehr zugunsten der Richtigkeit der Messungen. Denn wir sind durch die Untersuchungen von Richards und Archibald[1]), sowie durch die von J. Gewecke[2]) darüber unterrichtet worden, dass infolge des chemischen Angriffes, dem der Kalomel von seiten der Alkalichloride unterliegt, die Voraussetzungen der Theorie nicht streng erfüllt werden können. Ich habe mich durch einige Versuche davon überzeugt, dass die minimalsten Spuren von Sublimat, die man den Lösungen hinzufügt, eine bedeutende Erniedrigung der elektromotorischen Kraft herbeiführen. Um diese Störung möglichst zu vermeiden, wurden die Konzentrationsintervalle so klein wie möglich gehalten.

Kennt man nun aber für die verschieden konzentrierten Lösungen die Ionenkonzentrationen, so lassen sich mit Hilfe der von mir abgeleiteten Formel:

$$u = 1.0354 \frac{k \times \omega}{n_1} \times 10^{-2},$$

die denselben Konzentrationen entsprechenden Beweglichkeiten des Natriumions berechnen, wenn man mit k das spezifische Leitvermögen der jeweiligen Lösung bezeichnet, und für die Überführungszahl ω den Wert: 0.396 einsetzt.

Es ergeben sich die folgenden Werte:

N	$u \cdot 10^5$ gefunden	berechnet
0.1005	54.12	54.06
0.07582	51.22	51.41
0.05036	49.18	48.68
0.04112	47.69	47.69
0.03803	46.78	47.36
0.03058	46.38	46.56
0.02520	46.34	46.08

[1]) Diese Zeitschr. **40,** 385 (1902). [2]) Diese Zeitschr. **45,** 684 (1903).



Die in der letzten Kolumne angegebenen Werte sind mit Hilfe der linearen Formel:

$$u = 0{\cdot}000\,432\,78 + 0{\cdot}001\,0724\,N$$

berechnet. Dieselbe stellt, wie man sieht, den Gang der Beweglichkeit mit der Konzentration ziemlich angenähert dar.

Es ergibt sich also wieder dasselbe Resultat, dass man, um auch für stark dissociierte Elektrolyte die Übereinstimmung der Folgerungen der Dissociationstheorie mit den beiden Hauptsätzen der Thermodynamik herzustellen, eine Zunahme der Ionenbeweglichkeit mit steigender Konzentration der Lösung, in der sie sich bewegen, annehmen muss. Es ist schwer, bei der ungeheuern Kompliziertheit aller mit Reibungserscheinungen zusammenhängenden Phänomene[1]) eine nach jeder Richtung hin befriedigende Deutung dieses Befundes zu geben. Gewisse Vorstellungen darüber, weshalb die Beweglichkeit mit steigender Konzentration der Lösung steigt, kann man sich ja machen, doch will ich auf diese Frage vorläufig nicht näher eingehen. Nur die eine Bemerkung möchte ich nicht zurückhalten, dass der von H. Danneel[2]) vorgeschlagene Ausweg, eine Beteiligung der nichtdissociierten Molekeln an der Stromleitung anzunehmen, den Grundvorstellungen der Arrheniusschen Theorie widerspricht. Wir würden damit wieder auf den Boden der alten Grotthusschen Theorie zurücktreten, deren mit der Erfahrung nicht in Übereinstimmung zu bringende Konsequenzen ja Clausius und später Arrhenius zu der Annahme eines dauernden Zerfalls gewisser Molekeln in ihre Ionen veranlasst haben.

Sind aber die Ionenbeweglichkeiten erst in hochverdünnten Lösungen von der Konzentration unabhängig, so kann natürlich der Satz von Arrhenius:

$$\gamma = \frac{\mu}{\mu_\infty}$$

auch nur für hochverdünnte Lösungen auf Gültigkeit Anspruch erheben. Für mässig verdünnte Lösungen müssen die nach dem strittigen Satze berechneten Ionenkonzentrationen stets zu hoch ausfallen.

Kaliumchlorid.

Bei der Annahme vollständiger Dissociation in einer 0·0001-norm. Lösung ($\mu = 129{\cdot}07$) ergeben sich für die verdünnten Lösungen dieses Satzes die folgenden Ionenkonzentrationen und Dissociationskonstanten:

---

[1]) Vergl. Planck, Diese Zeitschr. **41**, 212 (1902).

[2]) Jahrbuch f. Elektrochemie **9**, 62.



N	n_1	$\frac{n_1^2}{N-n_1}$
0·1	0·08680	0·571
0·05	0·04484	0·390
0·02	0·01859	0·245
0·01	0·009486	0·175
0·005	0·004819	0·128
0·002	0·001957	0·0895
0·001	0·0009866	0·0726

Auch hier genügt nun wieder eine ziemlich geringfügige Reduktion des auf unendliche Verdünnung bezüglichen Leitvermögens, um wenigstens für die verdünntesten Lösungen Dissociationskonstanten berechnen zu können. Setzt man:

$$\mu_\infty = 127{\cdot}65,$$

so ergibt sich:

N	n_1	$\frac{n_1^2}{N-n_1}$
0·01	0·009591	0·225
0·005	0·004873	0·187
0·002	0·001979	0·187

Danach würde die Dissociationskonstante des Kaliumchlorids etwa bei

$$0{\cdot}190$$

liegen, das Salz wäre also etwas stärker dissociiert, als das Natriumchlorid. Man erhält in der Tat diese Dissociationskonstanten auch für die konzentriertern Lösungen, wenn man in den erweiterten Gesetzen:

$$\frac{a}{n} = -4; \qquad \frac{b}{n} = -2$$

setzt.

N	n_1	$\frac{n_1^2}{N-n_1}$	$\frac{n_1^2}{N-n_1} e^{4N-6n_1}$
0·3386	0·1416	0·101	0·169
0·2586	0·1289	0·128	0·166
0·2008	0·1141	0·150	0·169
0·1505	0·0970	0·176	0·179
0·1002	0·0740	0·209	0·200
0·07576	0·05930	0·214	0·203
0·05117	0·04266	0·214	0·203
0·05043	0·04159	0·196	0·187
0·04050	0·03443	0·195	0·187
0·03777	0·03278	0·215	0·206
0·03024	0·02646	0·185	0·178
0·02540	0·02254	0·178	0·172
			0·185

Auch hier ergibt sich wieder für die verdünnten Lösungen von 0·1-normal abwärts der Bruch:

$$\frac{n_1^2}{N - n_1}$$

so angenähert konstant, dass man mit Hilfe des Mittelwertes:

$$\frac{n_1^2}{N - n_1} = 0{\cdot}201$$

für diese Gesamtkonzentrationen sehr angenähert die richtigen Ionenkonzentrationen berechnen kann.

Diese Folgerung lässt sich wieder an den elektromotorischen Kräften der mit Kaliumchloridlösungen beschickten Konzentrationselemente prüfen. Für die bei meinen ältern, auf 18° bezüglichen Messungen verwendeten Lösungen berechnen sich die folgenden Werte:

N	n_1
0·05009	0·04152
0·03507	0·03045
0·03003	0·02653
0·02000	0·01833
0·01999	0·01832
0·01000	0·00955

und die Vergleichung der nach der Formel:

$$E = \frac{\omega R T}{\varepsilon}\left[2 \log \frac{n_1}{n_1'} + 4(N - N') - 2(n_1 - n_1')\right]$$

berechneten elektromotorischen Kräfte mit den tatsächlich gefundenen ergibt:

$\frac{N}{N'}$	E (Volt) berechnet	gefunden
$\frac{0{\cdot}05009}{0{\cdot}02000}$	0·02036 + 0·00092 = 0·02128	0·02125
$\frac{0{\cdot}03507}{0{\cdot}02000}$	0·01264 + 0·00045 = 0·01309	0·01288
$\frac{0{\cdot}03003}{0{\cdot}01000}$	0·02544 + 0·00058 = 0·02602	0·02561
$\frac{0{\cdot}01999}{0{\cdot}01000}$	0·01622 + 0·00028 = 0·01650	0·01608

Eine zweite, neuerdings bei 13° von mir durchgeführte Messungsreihe ergab das folgende:

N	n_1
0·04985	0·04135
0·03995	0·03415
0·01969	0·01807
0·03000	0·02650
0·01992	0·01826
0·009924	0·00948

$\frac{N}{N'}$	E (Volt) berechnet	gefunden
$\frac{0.04985}{0.01969}$	0.02022 + 0.00091 = 0.02113	0.02106
$\frac{0.03995}{0.01969}$	0.01555 + 0.00057 = 0.01612	0.01644
$\frac{0.03000}{0.009924}$	0.02511 + 0.00057 = 0.02568	0.02546
$\frac{0.01992}{0.009924}$	0.01601 + 0.00027 = 0.01628	0.01614

Mit Hilfe der oben tabellierten Werte für die Ionenkonzentrationen und der von Bogdan ermittelten Überführungszahl:

$$0.497$$

für das Kaliumion in verdünnten Kaliumchloridlösungen berechnen sich für die Beweglichkeit des Kaliumions in verschieden konzentrierten Lösungen die nachfolgenden Werte; welche durch die lineare Gleichung:

$$u = 0.00065676 + 0.0012095\,N$$

darstellbar sind:

	$u + 10^5$ gefunden	berechnet
0.1002	77.95	77.80
0.07576	74.67	74.84
0.05117	71.45	71.87
0.05043	72.28	71.78
0.04050	70.78	70.58
0.03777	69.52	70.25
0.03024	69.54	69.34
0.02540	68.99	68.75

Cäsiumchlorid.

Setzt man wie für die bisher besprochenen Salze das maximale Leitvermögen etwas höher als das einer 0.001-normalen Lösung entsprechende an, nämlich:

$$\mu_\infty = 130.05,$$

so ergeben sich für die verdünntesten Lösungen die folgenden Werte:

N	n_1	$\frac{n_1^2}{N - n_1}$
0.01	0.009627	0.249
0.005	0.004901	0.243
0.002	0.001996	—

In der 0.002-normalen Lösung würde dann der Dissociationsgrad des Salzes 99.8 %
betragen, so dass die Dissociationskonstante keinen praktischen Sinn mehr hat.



Setzt man ferner in den erweiterten Gesetzen:

$$\frac{a}{n} = -3; \qquad \frac{b}{n} = -1,$$

so ergibt sich für die konzentriertern Lösungen das Folgende:

N	n_1	$\frac{n_1^2}{N - n_1}$	$\frac{n_1^2}{N - n_1} e^{3N - 5n_1}$
0·2079	0·1279	0·205	0·201
0·1566	0·1072	0·233	0·218
0·1041	0·07981	0·262	0·240
0·07719	0·06266	0·270	0·249
0·05182	0·04433	0·262	0·246
0·03890	0·03440	0·263	0·254
0·02560	0·02329	0·235	0·226

Für die Beweglichkeiten des Cäsiumions in den verschieden konzentrierten Lösungen ergeben sich unter Benutzung der von W. Bein[1]) ermittelten Überführungszahl: 0·492
die folgenden Werte:

	$u.10^5$ gefunden	$u.10^5$ berechnet
0·1041	75·25	75·08
0·07719	72·39	72·58
0·05182	70·18	70·23
0·03890	68·82	69·03
0·02560	68·06	67·79

Die in der letzten Kolumne tabellierten Beweglichkeiten sind mit Hilfe der Formel:

$$u = 0{\cdot}00065418 + 0{\cdot}0009277\,N$$

berechnet worden.

Die untersuchten Alkalichloride lassen eine Gesetzmässigkeit erkennen, die nicht ohne Interesse zu sein scheint.

Wir wissen aus den umfassenden Untersuchungen von F. Kohlrausch, dass die Beweglichkeiten der Alkaliionen mit steigendem Gewicht steigen. Es war daher von Anfang an zu erwarten, dass die Wechselwirkungen sowohl zwischen den Ionen und den elektrisch neutralen Molekeln als auch die zwischen den freien Ionen eine geringere sein wird, je grösser die Beweglichkeit der Ionen ist, je schneller sie sich also auch infolge des Wärmeinhaltes der Lösungen bewegen. Das trifft nun in der Tat zu. Um die aus dem Leitvermögen für hochverdünnte Lösungen berechneten Dissociationskonstanten auch für die konzentriertern Lösungen aus meinen erweiterten Gesetzen ableiten zu

[1]) Diese Zeitschr. **27**, 1 (1898).

können, mussten wir den beiden von den Wechselwirkungen der gelösten Partikeln abhängigen Konstanten für Natriumchlorid die grössten, für Cäsiumchlorid die kleinsten Werte beilegen, wie die folgende Zusammenstellung erkennen lässt:

	$\frac{a}{n}$	$\frac{b}{n}$
Natriumchlorid	— 5	— 3
Kaliumchlorid	— 4	— 2
Cäsiumchlorid	— 3	— 1

Es war danach zu erwarten, dass das

Lithiumchlorid

die stärksten Abweichungen von den einfachen Gesetzen zeigen würde.

Aus dem Leitvermögen berechnen sich mit:

$$\mu_\infty = 96{\cdot}85$$

die folgenden Dissociationskonstanten:

N	n_1	$\frac{n_1^2}{N - n_1}$
0·01	0·009514	0·186
0·005	0·004849	0·156
0·002	0·001975	0·156

Das Salz wäre also etwas schwächer dissociiert als das Natriumchlorid.

Um nun mit Hilfe der erweiterten Gesetze für die konzentriertern Lösungen dieselbe Dissociationskonstante zu erhalten, müssen wir für die Wechselwirkung der Ionen untereinander einen ziemlich bedeutenden Wert annehmen. Setzen wir:

$$\frac{a}{n} = -5; \qquad \frac{b}{n} = -6,$$

und schliessen wir die beiden konzentriertesten der untersuchten Lösungen wegen der abnormen molekularen Gefrierpunktserniedrigung aus, so erhalten wir:

N	n_1	$\frac{n_1^2}{N - n_1}$	$\frac{n_1^2}{N - n_1} e^{5N - 4n_1}$
0·2038	0·09856	0·0923	0·172
0·1508	0·08305	0·102	0·155
0·09732	0·06483	0·129	0.162
0·07462	0·05400	0·141	0·166
0·05053	0·03944	0·140	0·154
0·03771	0·03129	0·153	0·165
0·02503	0·02221	0·175	0·181
			0·165

Die mit Hilfe dieser Ionenkonzentrationen und der von Goldhaber ermittelten Überführungszahl:

0·330

berechneten Beweglichkeiten des Lithiumions in verschieden konzentriertern Lösungen lassen sich darstellen durch die Formel:

$$u = 0{\cdot}0003185 + 0{\cdot}001077\,N.$$

N	$u.10^5$ gefunden	berechnet
0·09732	42·33	42·33
0·07462	39·69	39·89
0·05053	37·65	37·29
0·03771	35·99	35·91
0·02503	34·31	34·55

Kaliumbromid.

Setzt man: $\mu_\infty = 129{\cdot}7$,
so berechnen sich aus dem Leitvermögen hochverdünnter Lösungen die folgenden Dissoziationskonstanten:

N	u_2	$\frac{n_1^2}{N - n_1}$
0·01	0·009591	0·225
0·005	0·004873	0·187
0·002	0·001979	0·187

Sehr angenähert dieselbe Dissociationskonstante berechnet sich mit Hilfe der erweiterten Gesetze für die konzentriertern Lösungen, wenn man:

$$\frac{a}{n} = -4; \qquad \frac{b}{n} = -2$$

setzt, also dieselben Werte für diese Konstanten annimmt, wie für Kaliumchlorid:

N	n_1	$\frac{n_1^2}{N - n_1}$	$\frac{n_1^2}{N - n_1} e^{4N - 6n_1}$
0·3040	0·1384	0·116	0·170
0·2534	0·1288	0·133	0·169
0·2028	0·1154	0·152	0·172
0·1526	0·09825	0·178	0·181
0·1018	0·07313	0·187	0·181
0·07642	0·05844	0·190	0·182
0·05087	0·04166	0·188	0·180
0·03831	0·03245	0·180	0·172
0·02541	0·02248	0·173	0·167
			0·175

Unter Benutzung der von Bogdan ermittelten Überführungszahl des Kaliumions in Kaliumbromidlösungen:

0·496

und den oben tabellierten Ionenkonzentrationen ergeben sich die Beweglichkeiten des Kaliumions in verschieden konzentrierten Kaliumbromidlösungen wie folgt:

N	$u.10^5$ gefunden	$u.10^5$ berechnet
0·1018	81·36	81·29
0·07642	77·52	77·62
0·05087	73·93	73·93
0·03831	72·11	72·12
0·02541	70·29	70·25

Diese Beweglichkeiten lassen sich, wie die in der letzten Kolumne angeführten Zahlen erweisen, sehr angenähert durch die lineare Formel:

$$u = 0{\cdot}0006658 + 0{\cdot}0014451\,N$$

darstellen.

Natriumbromid.

Für dieses Salz ergaben sich trotz aller Mühe, die auf die Reinigung desselben verwendet worden war, unerwartet hohe Gefrierpunktserniedrigungen. Es ist von Interesse, hervorzuheben, dass nach den Messungen von Tammann das Natriumbromid auch durch eine unerwartet hohe molekulare Dampfdruckerniedrigung charakterisiert ist. Ich vermute, dass die Resultate durch eine Zersetzung des Salzes durch atmosphärischen Sauerstoff entstellt sind.

Immerhin mag nicht verschwiegen werden, dass man durch Einsetzen der Werte:

$$\frac{a}{n} = -5; \qquad \frac{b}{n} = -4$$

in die erweiterten Gesetze einen nicht unwahrscheinlichen Wert für die Dissociationskonstante berechnen kann:

N	n_1	$\frac{n_1^2}{N-n_1}$	$\frac{n_1^2}{N-n_1}e^{5N-6n_1}$
0·3053	0·1209	0·0793	0·177
0·2527	0·1132	0·0919	0·165
0·2027	0·1040	0·110	0·162
0·1539	0·09063	0·130	0·163
0·1015	0·07013	0·157	0·171
0·07907	0·05786	0·158	0·166
0·05382	0·04317	0·175	0·177
0·03810	0·03216	0·174	0·174
0·02542	0·02266	0·186	0·176

Von einer weitern rechnerischen Verwertung dieser Zahlen habe ich, da sie nicht ganz unverdächtig sind, Abstand genommen.

Ich gebe die Resultate der vorstehenden Betrachtungen unter allem Vorbehalt. Denn solange es nicht gelingt, durch einwandsfreie Mes-

sungen in das Bereich der Gültigkeit der einfachen Gesetze auch für stark dissociierte Elektrolyte einzudringen, schweben alle Rechnungen, wie die oben angeführten, einigermassen in der Luft. Ich habe mich nun allerdings bemüht, für hochverdünnte Lösungen einen Anschluss mit Hilfe des Leitvermögens zu gewinnen. Allein auch das ist nur möglich, wenn man die stark dissociierten Elektrolyte in einer etwa 0·001-normalen Lösung als vollkommen dissociiert betrachtet, und die von allen Beobachtern gefundene geringe weitere Steigerung des Leitvermögens unvermeidlichen Verunreinigungen der Lösungen, sowie der nicht unwahrscheinlichen Zersetzung der Salze in extrem verdünnten Lösungen zuschreibt.

Das aber scheint mir jedenfalls nunmehr erreicht zu sein, dass der quälende Widerspruch zwischen den beiden Hauptsätzen der Thermodynamik und den Folgerungen der Arrheniusschen Theorie beseitigt ist. Dass der Komplex der einfachen van 't Hoffschen Gesetze Grenzgesetze gibt, die nur für ideal verdünnte Lösungen gelten können, wussten wir schon längst. Nach meinen Untersuchungen wäre aber auch der Satz von Arrhenius:

$$\gamma = \frac{\mu}{\mu_\infty}$$

als Grenzgesetz zu betrachten, insofern nur in hochverdünnten Lösungen der Ionen die Beweglichkeiten der letztern als konstant angenommen werden dürfen. Dass eine Abhängigkeit der Beweglichkeit der Ionen von ihrer Konzentration nicht von vornherein abgeleugnet werden kann, ja sogar ziemlich wahrscheinlich ist, hat schon lange vor mir F. Kohlrausch[1]) hervorgehoben. Ich gestehe jedoch gern, dass ich eine so starke Veränderlichkeit der Beweglichkeit mit der Konzentration nicht erwartet hatte; aber — wir tasten ja ewig an Problemen, und jede Lösung eines Problems ist ein neues Problem.

Wir mussten ferner, um die an stark dissociierten Elektrolyten beobachteten Erscheinungen den beiden Hauptsätzen unterzuordnen, die einfachen Gesetze von van 't Hoff erweitern. Man hat die von mir abgeleiteten Sätze mit einer gewissen Geringschätzung Interpolationsformeln genannt, hat dabei aber vergessen, dass unsere gesamte Theorie der Lösungen mit Interpolationsformeln operiert. Denn in den Grundformeln steckt immer eine Taylorsche Reihe, und es ändert an der Sachlage absolut gar nichts, ob man mit Planck explizit diese Reihe mit dem linearen Gliede abbricht, oder ob man die Gesetze implizit

[1]) Wied. Ann. **50,** 389 (1893).



mit dieser Vernachlässigung behaftet, indem man von dem van 't Hoffschen Gesetz für den osmotischen Druck ausgeht.

Es kommt dazu der weitere, sehr missliche Umstand, dass die Voraussetzungen der Theorie mit aller Strenge kaum jemals im Experiment verwirklicht werden können. Denn wir machen bei der Ableitung des Gefriergesetzes die Voraussetzung, dass das Lösungsmittel im vollkommen reinen Zustande ausfriert, was aus theoretischen Gründen nie der Fall sein kann. Dasselbe gilt, wie schon hervorgehoben wurde, von den einfachen und den erweiterten Gesetzen für die elektromotorische Kraft der Konzentrationselemente. Wir werden uns also stets mit einer grössern oder geringern Annäherung begnügen müssen.

Jedenfalls glaube ich, auf dem eingeschlagenen Wege weiter gehen zu sollen, und ich fühle mich dazu umso mehr ermutigt, als auch andere, bald zu veröffentlichende Untersuchungen meiner Schüler über Löslichkeitsbeeinflussung die Brauchbarkeit meiner erweiterten Theorie der Lösungen erwiesen haben.

Berlin, II. chemisches Institut der Universität,
Juli 1904.

Mischkristalle in Systemen dreier Stoffe.

Von

F. A. H. Schreinemakers.

(Mit 12 Figuren im Text.)

Einleitung.

Vor einigen Jahren[1]) hat H. W. Bakhuis Roozeboom eine Theorie gegeben, welche eine generelle Übersicht über die Gleichgewichte zwischen Mischkristallen und Schmelzen zweier Stoffe und ihre Umwandlung ermöglichte. Eine weitere thermodynamische Studie dieses Problems ist vor kurzem durch J. J. van Laar[2]) mitgeteilt worden.

Über die Gleichgewichte binärer Mischkristalle mit ihren wässerigen Lösungen erschien schon im Jahre 1891 H. W. Bakhuis Roozebooms grundlegende Arbeit[3]), welchen später andere, z. B. die von H. H. R. Hollmann[4]), G. Bruni[5]), G. Bruni und W. Meyerhoffer[6]) u. a. folgten. Eine allgemeine Theorie jedoch über Gleichgewichte binärer und ternärer Mischkristalle mit ternären Schmelzen ist bis jetzt noch nicht gegeben.

In einer meiner vorigen Arbeiten über Dampfdrucke ternärer Gemische sage ich, dass man die Gleichgewichte zwischen Mischkristallen und ihren ternären Schmelzen auf ähnliche Weise ableiten kann, wie die andern Gleichgewichte, welche ich da abgeleitet hatte.

In dieser und den folgenden Abhandlungen will ich jetzt diese Gleichgewichte etwas genauer studieren, wobei öfters die vollkommenste Analogie zwischen den Systemen Flüssigkeit—Mischkristalle und den früher von mir studierten Systemen[7]) Flüssigkeit—Dampf oder zwei flüssigen Schichten hervortreten wird.

---

[1]) Diese Zeitschr. **30,** 385 (1899).

[2]) Extrait des Archives Teyler (2) **8,** (1904).

[3]) Diese Zeitschr. **8,** 504 (1891).

[4]) Diese Zeitschr. **40,** 562 (1802).

[5]) Rendic. d. R. Accad. dei Lincei (5) **9,** II, 234.

[6]) Rendic. d. R. Accad. dei Lincei (5) **11,** II, 185.

[7]) Diese Zeitschr. **22,** 93. 515 (1897); **25,** 305 (1898); **36,** 257. 413. 710 (1900); **37,** 129 (1900); **38,** 227 (1900).



Obgleich ich im folgenden nur hauptsächlich über Mischkristalle spreche, so gelten alle Ableitungen ebensowohl für die amorphen als für die kristallisierten festen Lösungen und im allgemeinen für alle Stoffe, welcher Zusammensetzung sich ändert mit derjenigen der Lösung, womit sie im Gleichgewicht sind.

Oberhalb des Dreiecks, in welchem wir die festen und flüssigen Phasen vorstellen, denken wir uns wieder die ζ-Fläche konstruiert. Diese ζ-Fläche kann aus verschiedenen Mänteln bestehen. Erstens hat man die Fläche, welche die Werte der ζ-Funktion der Flüssigkeiten angibt, und welche wir die Flüssigkeitsfläche oder den Flüssigkeitsmantel nennen werden.

Wenn ternäre Mischkristalle auftreten, so hat man natürlich noch einen zweiten Mantel, welcher die Werte der ζ-Funktion der Mischkristalle angibt, und welchen wir die Mischkristallfläche oder den Mischkristallmantel nennen werden.

In allen unsern folgenden Betrachtungen setze ich den Druck als konstant voraus.

Nennen wir die drei Komponenten A, B und C. Wenn wir eine Einteilung auf die binären Systeme gründen wollten, so würde man vier Haupttypen unterscheiden können:

Haupttypus I. Zwei der Komponenten, z. B. A und B, bilden Mischkristalle; A mit C und B mit C nicht.

Haupttypus II. Es treten Mischkristalle auf in zwei der binären Systeme, z. B. in $A-B$ und $A-C$ und nicht in $B-C$.

Haupttypus III. Es treten in jedem der drei binären Systeme Mischkristalle auf.

Haupttypus IV. Es treten in den binären Systemen keine Mischkristalle auf.

In dem Fall des Haupttypus I. reduziert die ζ-Fläche der Mischkristalle sich zu einer Kurve, welche ganz in der Grenzebene AB liegt. Wenn Mischkristalle in allen Verhältnissen möglich sind, so ist die ζ-Kurve der Mischkristalle in jedem Punkt nach unten konvex; wenn in der Reihe der Mischkristalle eine Lücke auftritt, so ist diese ζ-Kurve über eine gewisse Strecke nach unten konkav.

Was die Form des Flüssigkeitsmantels anbetrifft, diese ist, solange alle Flüssigkeiten homogen bleiben, nach unten in jedem Punkt konvex-konvex; wenn Trennung in zwei oder drei Schichten stattfindet, so hat man, wie ich in vorigen Arbeiten besprochen habe, eine Falte.

Sei η_m die Entropie eines Mischkristalles und η_l diejenige der

Flüssigkeit, welche sich aus diesem Mischkristall bilden kann. Wenn ζ_m und ζ_l die Werte der ζ-Funktion für beide vorstellt, so hat man:

$$\frac{\partial \zeta_m}{\partial T} = -\eta_m \quad \text{und:} \quad \frac{\partial \zeta_l}{\partial T} = -\eta_l.$$

Bei Temperaturerhöhung bewegt der Flüssigkeitsmantel sich also nach unten, und dasselbe ist mit dem Mantel oder mit der Kurve der Mischkristalle auch der Fall. Nimmt man an, dass bei dem Schmelzen auf isothermisch reversibelm Weg Wärme absorbiert wird, so ist $\eta_l > \eta_m$, so dass bei Temperaturerhöhung jeder Punkt des Flüssigkeitsmantels sich schneller nach unten bewegt, als der übereinstimmende Punkt des Mantels der Mischkristalle.

Bei Temperaturerhöhung wird also eine auftreten, wobei der Flüssigkeitsmantel ganz unterhalb des andern liegt: es wird also alles geschmolzen sein; umgekehrt erreicht man bei Temperaturerniedrigung eine, wobei der Mantel der Mischkristalle ganz unterhalb des andern liegt, so dass alle Gemische erstarrt sind.

Natürlich gibt es zwischen diesen beiden Grenzfällen Übergangslagen, wobei nämlich die beiden Mäntel oder Mantel und Kurve einander schneiden. Von allen möglichen Gemischen wird dann ein Teil flüssig und ein anderer Teil fest sein. Wir werden im folgenden diese Gleichgewichte und die hieraus folgenden Erstarrungserscheinungen näher betrachten. Nehmen wir erst den Haupttypus I., also den Fall, dass nur in einem der drei binären Systeme Mischkristalle auftreten. Was die Art der Mischkristalle betrifft, so können noch verschiedene Fälle auftreten, und wir werden dieselbe Einteilung dafür annehmen, welche H. W. Bakhuis Roozeboom in seiner Arbeit[1]) über Erstarrungspunkte der Mischkristalle zweier Stoffe zugrunde gelegt hat. Wir nehmen also folgende Einteilung:

Haupttypus I. Es treten nur Mischkristalle auf in einem der drei möglichen binären Systeme. Nach der Art der ausgeschiedenen Mischkristalle kann man die folgenden sechs Typen unterscheiden:

Isomorphe Mischkristalle.

Die Schmelzen erstarren zu einer kontinuierlichen Reihe Mischkristallen derselben Art.

Typus 1. Die Erstarrungspunkte aller Mischungen liegen zwischen den Erstarrungspunkten der beiden Komponenten.

Typus 2. Die kontinuierliche Erstarrungskurve weist ein Maximum auf.

---

[1]) Diese Zeitschr. **30,** 385 (1899).

Typus 3. Die kontinuierliche Erstarrungskurve weist ein Minimum auf.

Die Schmelzen erstarren zu einer Reihe Mischkristallen derselben Art mit einer Lücke.

Typus 4. Die Erstarrungskurve hat einen Umwandlungspunkt.

Typus 5. Die Erstarrungskurve hat einen eutektischen Punkt.

Isodimorphe Mischkristalle.

Typus 6. Die Schmelzen erstarren zu zweierlei Kristallarten.

Haupttypus I.

A. Die Isothermen.

Typus 1, 2 und 3. Wir nehmen also an, dass nur zwei Komponenten, nämlich A und B, Mischkristalle bilden, so dass nur allein eine ununterbrochene Reihe binärer, nur A und B enthaltende Mischkristalle auftritt. Der Mantel der Mischkristalle reduziert sich in diesem Fall zu einer Kurve, welche in der Grenzebene AB liegt. Im folgenden nenne ich diese Kurve der Mischkristalle $\zeta(AB)$. Wie wir weiter sehen werden, tritt in diesen Gleichgewichten auch noch die dritte Komponente C als feste Phase auf; ich nenne den Punkt, welcher den Wert der ζ-Funktion dieser festen Komponente angibt, $\zeta(C)$.

In der Grenzebene AB liegen zwei Kurven, welche wir in Betracht ziehen müssen. Die eine ist die schon besprochene Kurve der Mischkristalle $\zeta(AB)$; die andere ist die Kurve, in welcher der Flüssigkeitsmantel die Grenzebene berührt; ich nenne diese die Grenzkurve AB.

Im allgemeinen kann man von dem Punkt $\zeta(C)$ hinaus zwei Kegel beschreiben, deren Spitzen im Punkte $\zeta(C)$ liegen. Der eine Kegel entsteht, wenn man von $\zeta(C)$ aus einen Kegel beschreibt, welcher den Flüssigkeitsmantel berührt; ich nenne diesen $K(C.L)$; der andere Kegel hat als Richtungskurve die Kurve $\zeta(AB)$ der Mischkristalle; ich werde diesen $K(C.AB)$ nennen.

Wir werden weiter noch öfters eine Regelfläche betrachten müssen, welche auf folgende Weise entsteht. In der Grenzebene AB liegt die Kurve $\zeta(AB)$; bringen wir durch einen Punkt dieser Kurve eine Tangente und durch diese Tangente eine Ebene, welche den Flüssigkeitsmantel berührt. Rollen wir jetzt diese Ebene, so dass sie einerseits den Flüssigkeitsmantel berühren bleibt und anderseits die Grenzebene AB schneidet nach einer Linie, welche Kurve $\zeta(AB)$ berührt, so entsteht die Regelfläche, welche ich im folgenden $R(L.AB)$ nennen werde.

Nehmen wir an, und dieses ist immer möglich, wenn die Temperatur nur genügend erniedrigt wird, dass der Kegel $C.AB$ ganz unterhalb des Flüssigkeitsmantels liegt. Es liegt dieser Kegel $C.AB$ dann auch niedriger als Kegel $C.L$ und als die Regelfläche $L.AB$, so dass die Gleichgewichte, welche bei dieser Temperatur am stabilsten sind, durch Kegel $C.AB$ angegeben werden.

In Fig. 1 ist eine Projektion dieses Kegels gezeichnet, nämlich die Projektion einiger Erzeugungslinien, welche alle vom Punkt C ausgehen. Wie man leicht einsieht, gibt jeder Punkt des Dreiecks ein Gemisch zweier fester Stoffe an; der eine Stoff ist immer die feste Komponente C, der andere ein binärer Mischkristall (AB). Eine Schmelze der Zusammensetzung x wird also bei der Temperatur, für welche Fig. 1 gilt, erstarren zu einem Konglomerat von festem C und Mischkristallen der Zusammensetzung x_1. Dasselbe ist auch der Fall mit der Schmelze y

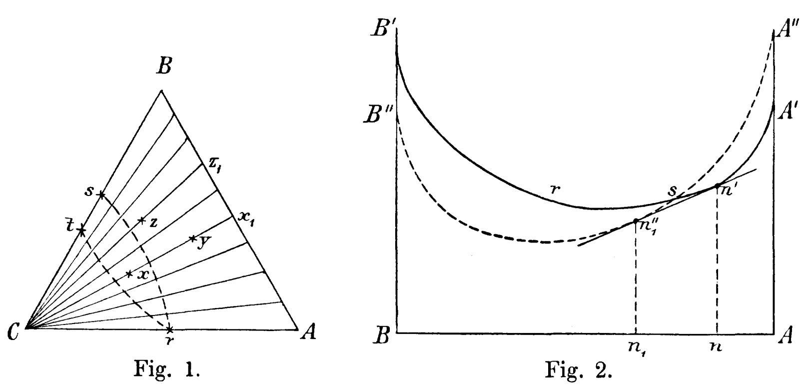


Fig. 1. Fig. 2.

und im allgemeinen mit allen Schmelzen, welche Zusammensetzungen durch Punkte der Geraden Cx_1 angegeben werden. Wenn die Schmelze mehr nach Seite BC des Dreiecks liegt, so werden die Mischkristalle auch einen grossen Gehalt an der Komponente B haben; so gibt z. B. Schmelze z die Mischkristalle z_1. Im Grenzfall, wenn die Schmelze durch einen Punkt auf einer der Seiten angegeben wird, werden die Mischkristalle durch eine der Komponenten A oder B ersetzt; so erstarrt z. B. die Schmelze s zu einem Konglomerat von C und B, und eine auf Seite AC liegende Schmelze erstarrt zu einem Konglomerat der beiden Stoffe A und C. Wenn die Schmelze auf Seite AB des Dreiecks liegt, so entstehen bei der Erstarrung nur Mischkristalle derselben Zusammensetzung; so gibt z. B. die Schmelze x_1 die Mischkristalle x_1 usw.

Denken wir uns in Fig. 1 durch Seite AB die Grenzebene angebracht. Der Flüssigkeitsmantel berührt diese Grenzebene in einer Kurve:

die Grenzkurve. In Fig. 2 ist diese Grenzebene abgebildet, und $A\,B'$ ist die Grenzkurve. Es liegt in dieser Ebene auch noch die Kurve $\zeta(A.B)$, nämlich die Kurve der Mischkristalle; diese ist in der Figur durch die punktierte Kurve $A''B''$ angegeben. In dem Fall, welchen wir jetzt betrachten, muss man sich die Kurve $A''B''$ natürlich ganz unterhalb der Kurve $A'B'$ denken, und auch der Kegel $C.AB$ liegt ganz unterhalb des Flüssigkeitsmantels.

Erhöhen wir jetzt die Temperatur; Kegel $C.AB$ und Flüssigkeitsmantel rücken beide nach unten; da der Flüssigkeitsmantel sich jedoch schneller bewegt als der Kegel $C.AB$, so werden diese bei einer bestimmten Temperatur einander berühren. Dieser Berührungspunkt kann entweder in eine der Grenzebenen AC oder BC fallen oder auf den innern Teil dieser Flächen.

Nehmen wir erst den Fall, dass der Berührungspunkt in einer der Grenzebenen liegt, nämlich in AC. Da der Kegel $C.AB$, ausserhalb in diesem Punkt, ganz unterhalb des Flüssigkeitsmantels liegt, so muss in Fig. 2 die Kurve $A''B''$ auch ganz unterhalb der Kurve $A'B'$ liegen.

Nennen wir diesen Berührungspunkt r', und sei r in Fig. 1 die Projektion dieses Punktes. Ziehen wir jetzt auch den Kegel $C.L$ in Betracht; dieser berührt den Flüssigkeitsmantel nach einer Kurve $r's'$, welche Projektion in Fig. 1 durch die punktierte Kurve rs angegeben ist; da dieser Kegel noch oberhalb des Kegels $C.AB$ liegt, so kann er jetzt noch ausser Betrachtung bleiben. Denkt man sich in Fig. 2 die Kurve $A''B''$ ganz unterhalb der Kurve $A'B'$ und dann weiter die Regelfläche $L.AB$ angebracht, so findet man, dass diese den Flüssigkeitsmantel nach einer Kurve berührt, welche von r' ausgeht und irgendwo in einem Punkt t' auf der Grenzebene BC endet; die Projektion dieser Kurve ist durch rt angegeben. Es liegen also Kegel $C.L$ und Regelfläche $L.AB$ ganz oberhalb des Kegels $C.AB$ ausserhalb in dem Punkt r', wo diese drei Flächen einander und den Flüssigkeitsmantel berühren.

Es kann bei dieser Temperatur nur eine Flüssigkeit bestehen, nämlich die binäre Schmelze r, welche sowohl mit festem A als mit festem C im Gleichgewicht sein kann. Es ist r also die eutektische Schmelze oder die kryohydratische Lösung des binären Systems AC.

Erhöhen wir die Temperatur ein wenig; es werden jetzt der Kegel $C.AB$ und der Flüssigkeitsmantel einander schneiden, und ein kleiner Teil liegt oberhalb des Mantels. Nehmen wir eine Erzeugende dieses Kegels, welche ganz unterhalb des Flüssigkeitsmantels liegt, und bringen wir durch diese eine Ebene, welche diesen Kegel berührt. Rollen wir

diese Ebene, wobei sie natürlich Berührungsebene bleiben muss, so wird eine Lage auftreten, wobei sie auch noch den Flüssigkeitsmantel in einem Punkt berührt. In Fig. 3 ist Cml die Projektion dieser Ebene; l ist nämlich die Projektion des Berührungspunktes l' dieser Ebene mit dem Flüssigkeitsmantel und m die Projektion des Punktes m', in welchem diese Ebene die Kurve $\zeta(AB)$ berührt. Von den verschiedenen Flächen haben wir, solange wir nur die stabilen Gleichgewichte betrachten, nur allein die Teile in Betracht zu ziehen, welche die niedrigste Lage haben.

In Fig. 3 findet man die Projektionen dieser Teile; CBm ist der Kegel $C.AB$; Clp der Kegel $C.L$, $Amlq$ die Regelfläche $L.AB$ und plq der Flüssigkeitsmantel. Betrachten wir jetzt die verschiedenen Felder, worin das Dreieck der Fig. 3 geteilt ist, etwas näher. Der Sektor Clp gibt die Gleichgewichte an zwischen festem C und Schmelze; die Zusammensetzungen der Lösungen, welche mit festem C im Gleichgewicht sein können, werden durch Punkte der Kurve pl angegeben. Kurve ql gibt die Flüssigkeiten an, welche mit Mischkristallen im Gleichgewicht sein können; und, wie man sieht, ändert die Zusammensetzung der Mischkristalle sich mit derjenigen der Flüssigkeit. So ist z. B. die binäre Flüssigkeit q mit dem reinen Stoff A im Gleichgewicht; der Komplex v_1 teilt sich in die Flüssigkeit v und den Mischkristall v_2, und die Mischkristalle m können mit der Flüssigkeit l im Gleichgewicht sein. In der Figur sind einige Erzeugende oder Konjugationslinien dieser Regelfläche $L.AB$ gezeichnet; in der Nähe einer der Seiten des Dreiecks sind sie natürlich dieser Seite parallel. Das Dreieck Cml gibt die Gleichgewichte an zwischen festem C, Mischkristalle m, und der Flüssigkeit l, während im Feld CmB Konglomerate von festem C und Mischkristallen auftreten.

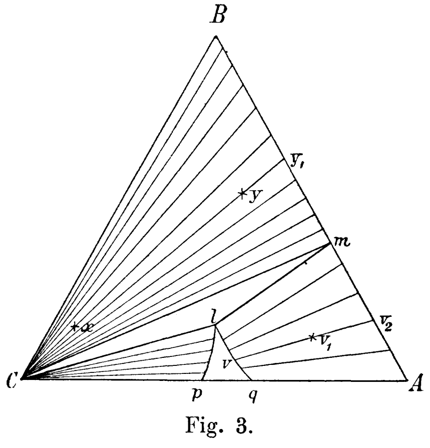


Fig. 3.

Es ist bei dieser Temperatur also noch die ganze Reihe der Mischkristalle zwischen A und B möglich; der eine Teil, nämlich von A bis m, kann nicht mit festem C, sondern wohl mit Flüssigkeiten im Gleichgewicht sein, der andere Teil, nämlich von B bis m, kann nicht mit Flüssigkeit, jedoch wohl mit festem C im Gleichgewicht sein. Es

sind allein die Mischkristalle der Zusammensetzung m, welche sowohl neben Flüssigkeit als neben festem C auftreten können. Wir haben also im ganzen die folgenden Gleichgewichte:

Im Dreieck CBm: Konglomerate von festem C und Mischkristallen;
im Dreieck Cml: festes C und Mischkristalle mit Flüssigkeit;
im Feld Clp: festes C und Flüssigkeit;
im Feld $Amlq$: Mischkristalle und Flüssigkeit;
im Feld lpq: ungesättigte Flüssigkeiten.

Nehmen wir den Komplex y, der also aus einem Konglomerat von festem C und Mischkristallen besteht, und fügen wir diesem die Komponente A hinzu, wobei wir natürlich die Temperatur konstant halten. Der Komplex bewegt sich dann der Geraden yA entlang von y nach A, und durchschneidet also nacheinander die drei Felder CBm, Cml und $Amlq$. Es werden die Mischkristalle sich also fortwährend umwandeln und mehr der Komponenten A enthalten. Anfangs, nämlich solange sie noch nicht die Zusammensetzung m erreicht haben, bleiben sie noch neben festem C bestehen, danach tritt Schmelzung ein, und bildet sich die Flüssigkeit l; es verschwindet dabei der feste Stoff C, und endlich hat man Mischkristalle mit Flüssigkeit im Gleichgewicht.

Ganz anders sind die Erscheinungen, wenn man dem Komplex x die Komponente A hinzusetzt; die Gerade xA durchschneidet nämlich die Felder: BCm, Cml, Clp, plq und $Amlq$. Zusatz der Komponente A hat also zur Folge, dass erst die Mischkristalle verschwinden, und sich eine Lösung, nämlich l, bildet; danach verschwindet auch die feste Phase C, und es entsteht eine ungesättigte Lösung, und endlich bilden sich wieder Mischkristalle. Man hat also hierbei das Eigentümliche, dass Hinzufügung von A erst das Verschwinden und danach wieder das Auftreten von Mischkristallen zur Folge hat.

Die Temperatur, wofür Fig. 3 gilt, ist höher als die eutektische der Komponenten A und C; niedriger jedoch als die der Komponenten B und C und als die Schmelzpunkte der reinen Stoffe. Erhöht man die Temperatur, so können verschiedene Fälle auftreten. Es kann nämlich in der Grenzebene BC ein neuer Berührungspunkt auftreten, so dass an der Seite BC ein neues Dreiphasendreieck entsteht; es kann jedoch auch sein, dass dieses nicht der Fall ist. Betrachtet man die Grenzebene AB, so kann man auch hierin noch verschiedene Fälle unterscheiden. In dieser Grenzebene, in Fig. 2 abgebildet, befindet sich nämlich die Grenzkurve $A'B'$ und die Kurve $\zeta(AB)$, welche durch $A''B''$ angegeben ist. Bei der Temperatur, wofür Fig. 3 gilt, liegt $A''B''$ noch ganz unterhalb $A'B'$. Bei Temperaturerhöhung wer-

den diese Kurven erst einander schneiden, und endlich wird $A''B''$ ganz oberhalb $A'B'$ liegen. Es kann dieser Übergang auf drei ganz voneinander verschiedenen Weisen stattfinden, welche uns für das binäre System AB die Typen 1, 2 und 3 liefert. Von den vielen Fällen, welche durch die Kombination der vorigen mit dieser auftreten können, werden wir einige näher betrachten. Erhöhen wir nämlich die Temperatur, so dass das Dreieck Cml sich mehr und mehr der Seite CB nähert, und wobei wir annehmen, dass die Kurve $A''B''$ der Fig. 2 ganz unterhalb der Kurve $A'B'$ bleibt. Bei der eutektischen Temperatur des binären Systems BC fällt das Dreieck Cml dann mit Seite BC zusammen; nämlich Punkt m mit B und Punkt l mit der eutektischen Flüssigkeit des Systems BC, so dass die beiden Kurven pl und ql der Fig. 3 sich in einem Punkt auf Seite BC begegnen. Das ganze Dreieck ist dann nicht mehr in fünf, sondern in drei Felder geteilt, nämlich Cpl, plq und $qABl$. Konglomerate von Mischkristallen und der festen Komponente A sind also nicht mehr möglich, auch gibt es keine Mischkristalle mehr, welche mit einer Flüssigkeit und festem C im Gleichgewicht sein können.

Erhöht man die Temperatur noch weiter, so entsteht Fig. 4; $ABlq$ ist die Projektion der Regelfläche $L.AB$; Ckp diejenige des Kegels CL. Wir haben auch hier also drei Felder zu unterscheiden, nämlich Ckp, innerhalb welches Komplexe von festem C und Flüssigkeiten auftreten; weiter das Feld $kpql$, das homogene Flüssigkeiten angibt, und $ABlq$, worin Flüssigkeiten mit Mischkristallen im Gleichgewicht sind.

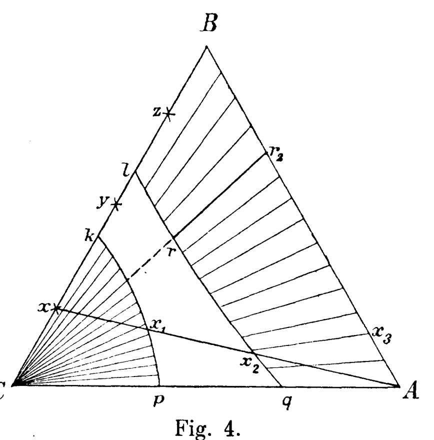


Fig. 4.

Nehmen wir einen Komplex von festem B und Flüssigkeit l, der also durch einen Punkt, z. B. z, zwischen B und l angegeben wird. Fügen wir diesem Komplex die Komponente A hinzu. Der Komplex bewegt sich dann der Geraden Az entlang in der Richtung nach A Da diese Gerade ganz innerhalb des Feldes $ABlq$ liegt, so durchläuft die Flüssigkeit alle Punkte der Kurve lq, und die feste Komponente B wandelt sich um in Mischkristalle, welche alle Zusammensetzungen durchlaufen zwischen B und A.

Man kann auch von einer ungesättigten Flüssigkeit, wie z. B. y

ausgehen und dieser festes A hinzusetzen. Der Komplex wird sich dann der Geraden yA entlang bewegen. Anfangs wird man dann eine ungesättigte Lösung erhalten, danach tritt Bildung von Mischkristallen ein.

Komplizierter sind die Verhältnisse, wenn wir von der Lösung k ausgehen, welche mit der festen Komponente C im Gleichgewicht ist. Sei x dieser Komplex, so dass bei Hinzufügung von A die Gerade xA durchlaufen wird, welche kp in x_1 und lq in x_2 schneidet. Der mit x_2 konjugierte Punkt ist durch x_3 angegeben. Fügen wir jetzt dem Komplex x die Komponente A hinzu. Die Flüssigkeit k durchläuft dann Kurve kp von k nach x_1, weiter die Gerade x_1x_2 und danach Kurve x_2q. Es tritt dabei auch eine Änderung der festen Phase auf; es wird nämlich erst die feste Komponente C verschwinden, wonach eine ungesättigte Lösung entsteht; danach erscheinen Mischkristalle der Zusammensetzung x_3, welche sich fortwährend in andere mit höherm A-Gehalt umwandeln.

Bei weiterer Temperaturerhöhung wird Fig. 4 sich wieder ändern, und dieses kann auf verschiedene Weise geschehen. Der einfachste Fall ist, wenn aus Fig. 4 der Sektor Ckp verschwindet, so dass nur noch allein die Kurve lq übrig bleibt. Es kann jedoch auch erst eine Transformation der Regelfläche $L.AB$ stattfinden, welche wir etwas näher betrachten wollen. Bei der Ableitung der Fig. 4 haben wir vorausgesetzt, dass in Fig. 2 die Kurve $A''B''$ noch ganz unterhalb $A'B'$ liegt. Bei genügender Temperaturerhöhung muss endlich $A''B''$ jedoch ganz oberhalb der Kurve $A'B'$ liegen. Dieser Übergang kann auf verschiedene Weise stattfinden, welche wir näher betrachten werden. Nehmen wir an, dass bei Temperaturerhöhung erst A'' mit A' zusammenfällt, und dass danach ein Schnittpunkt entsteht, wie in Fig. 2 gezeichnet, das sich bei weiterer Temperaturerhöhung nach Achse BB' verschiebt. Endlich wird dann B' mit B'' zusammenfallen, und die Kurve $A''B''$ ganz oberhalb $A'B'$ liegen. Bei dieser Voraussetzung folgt, dass A den niedrigsten und B den höchsten Erstarrungspunkt hat, und dass die Erstarrungspunkte aller binären Mischungen AB zwischen den Erstarrungspunkten der beiden Komponenten liegen. Die binären Mischkristalle AB gehören also dem Typus 1 an.

In Fig. 2 schneiden die beiden Kurven einander in s; es ist also eine Doppeltangente möglich mit den zwei Berührungspunkten n' und n_1''. Wir müssen jetzt die Regelfläche $L.AB$ anbringen. Nehmen wir einen Punkt auf Teil $B''n_1''$ der Kurve $A''B''$; bringen wir durch

diesen Punkt eine Tangente an dieser Kurve. Man sieht, dass diese Tangente ganz unterhalb der Grenzkurve $A'B'$ und also auch ganz unterhalb des Flüssigkeitsmantels liegt, so dass man durch diese Tangente eine Ebene legen kann, welche den Flüssigkeitsmantel berührt. Nehmen wir jetzt einen Punkt des Teils $n_1''A''$; bringt man durch diesen Punkt eine Tangente, so schneidet diese die Grenzkurve $A'B'$ und also auch den Flüssigkeitsmantel. Man kann durch diese Tangente also keine Ebene legen, welche den Flüssigkeitsmantel berührt. Nehmen wir jetzt Punkt n_1'', durch welchen die Doppeltangente $n_1''n'$ geht; es ist in diesem Grenzfall die Grenzebene AB selbst, welche den Flüssigkeitsmantel berührt und diese Tangente enthält.

Aus allen dem Vorigen folgt, dass die Projektion der Regelfläche $L.AB$ etwas geben wird, wie in Fig. 5 durch $Blnn_1$ angegeben. Kurve ln gibt die Zusammensetzungen der Flüssigkeiten und die Gerade Bn_1 die Zusammensetzungen der Mischkristalle an. Es ist nn_1 eine Erzeugende oder Konjugationsgerade, so dass die Mischkristalle n_1 mit der Flüssigkeit n im Gleichgewicht sein können; ganz in der Nähe der Seite AB werden die Konjugationslinien natürlich der Seite AB annähernd parallel sein, ebenso wie diejenigen, welche in der Nähe der Seite BC liegen, dieser Seite annähernd parallel sein müssen. Ich komme hierauf später noch zurück.

Man sieht den Unterschied zwischen den beiden Fig. 4 und 5. Bei der Temperatur, wofür Fig. 4 gilt, sind alle möglichen Mischkristalle zwischen A und B existenzfähig und können auch mit Lösungen im Gleichgewicht sein; bei der Temperatur, wofür Fig. 5 gezeichnet ist, kann nur noch ein Teil der ganzen Reihe der Mischkristalle auftreten, nämlich der Teil Bn_1. Nimmt man Gemische durch einen Punkt des Teils nn_1 angegeben, so trennen diese sich bei der betrachteten Temperatur alle in die Flüssigkeit n und die Mischkristalle n_1, während diejenigen des Teils nA alle flüssig bleiben.

Fig. 4 gilt für eine Temperatur unterhalb, Fig. 5 für eine oberhalb der Erstarrungstemperatur der Komponente A. Bei dieser Erstarrungstemperatur selbst wird Kurve lq der Fig. 4 oder ln der Fig. 5 durch Punkt A gehen, und die Erzeugende qA der Fig. 4 oder nn_1 der Fig. 5 wird sich zu einem Punkt, nämlich Punkt A reduzieren.

Erhöht man die Temperatur noch weiter, so werden die Punkte nn_1 und l sich nach B bewegen, und bei der Erstarrungstemperatur der Komponente B verschwindet das Feld Bn_1nl. Auch das Feld Ckp wird bei Temperaturerhöhung endlich verschwinden, so dass endlich alle Gemische nur noch in flüssigem Zustande möglich sind.

Bei der Ableitung der Fig. 3 und 4 haben wir vorausgesetzt, dass Kurve $A''B''$ der Fig. 2 ganz unterhalb der Kurve $A'B'$ liegt. Bei der Temperatur, wofür Fig. 3 gilt, kann jedoch auch schon Schneidung dieser beiden Kurven stattfinden. Es entsteht dann eine Figur, welche ich 3a nennen werde (diese ist nicht gezeichnet). Man kann sich diese Fig. 3a entstanden denken dadurch, dass Kurve lq der Fig. 3 nicht in einem Punkt q auf Seite CA, sondern in einem Punkt n, wie in Fig. 5, endet.

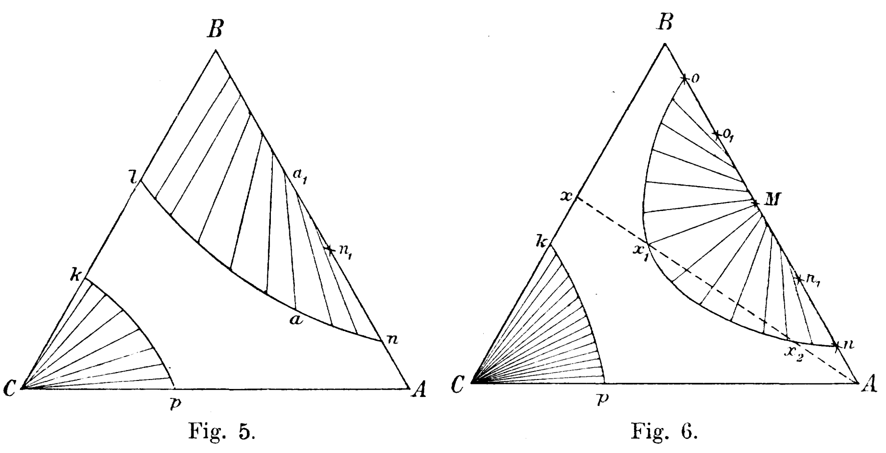


Fig. 5. Fig. 6.

Wir haben jetzt den Fall betrachtet, dass die binären Mischkristalle AB dem Typus 1 angehören; nehmen wir jetzt an, dass Typus 2 gilt, dass also in der kontinuierlichen Erstarrungskurve der Mischkristalle AB ein Maximum auftritt. Betrachten wir die beiden Kurven $A'B'$ und $A''B''$ der Fig. 2, und nehmen wir erst wieder an, dass $A''B''$ ganz unterhalb $A'B'$ liegt. Bei Temperaturerhöhung kommt erst A'' oberhalb A' und danach B'' oberhalb B' zu liegen, so dass an den beiden Seiten Kurve $A'B'$, in der Mitte jedoch Kurve $A''B''$ die niedrigste Lage hat. Es sind jetzt zwei Doppeltangenten möglich, und nach dem Vorigen wird man leicht einsehen, dass die Projektion der Regelfläche $L.AB$ etwas geben wird, wie in Fig. 6 durch $o\,x_1\,x_2\,n\,n_1\,o_1$ angegeben, worin $o\,x_1\,x_2\,n$ die Kurve der Flüssigkeiten und $o_1\,n_1$ die Linie der Mischkristalle angibt. Von der ganzen Reihe der Mischkristalle AB kann bei dieser Temperatur nur ein Teil, nämlich $o_1\,n_1$ auftreten; o_1 und n_1 können mit binären Flüssigkeiten im Gleichgewicht sein, die andern nur mit ternären. Es ist in Fig. 6 auch noch die Projektion des Kegels $C.L$, nämlich Ckp gezeichnet; der Leser wird leicht einsehen, dass es von dem Schmelzpunkt der Komponente C abhängt, ob dieses der Fall oder nicht der Fall ist.

Nehmen wir einmal die ungesättigte binäre Flüssigkeit x, und setzen wir dieser die Komponente A hinzu. Man sieht leicht aus Fig. 6, dass die Flüssigkeit anfangs ungesättigt bleibt, danach Mischkristalle absetzt, deren Menge erst zunimmt, um danach wieder zu verschwinden, wobei sich aufs neue eine ungesättigte Lösung bildet. Die Flüssigkeit durchläuft dabei erst die Gerade $x x_1$, danach die Kurve $x_1 x_2$ und weiter die Gerade $x_2 A$.

Bei genügender Temperaturerhöhung wird die Regelfläche in einem Punkt M auf Seite $A B$ verschwinden; es gibt dieser Punkt M die Zusammensetzung der Mischkristalle mit dem Maximumschmelzpunkt an.

Nehmen wir an, dass die binären Mischkristalle $A B$ dem Typus 3 angehören, so dass sie eine kontinuierliche Erstarrungskurve mit einem Minimum aufweisen. Nehmen wir erst eine so niedrige Temperatur, dass alle binären Gemische $A B$ nur allein in festem Zustande möglich sind. In Fig. 2 muss dann $A'' B''$ ganz unterhalb $A' B'$ liegen. Bei Temperaturerhöhung nähern beide Kurven einander, und es tritt endlich ein Berührungspunkt auf. Sei r in Fig. 2 dieser Berührungspunkt, so muss man sich, ausserhalb in diesem Punkt, die Kurve $A'' B''$ ganz unterhalb $A' B'$ denken. Erhöht man die Temperatur noch mehr, so treten zwei Schnittpunkte auf, welche beide Kurven in drei Stücke teilen. Zwischen diesen beiden Schnittpunkten liegt Kurve $A' B'$ unterhalb, an den beiden Seiten jedoch oberhalb der Kurve $A'' B''$. Denkt man sich wieder die Regelfläche $L . A B$ angebracht und diese auf der Horizontalebene projiziert, so erhält man etwas wie in Fig. 7 gezeichnet. Die Regelfläche besteht aus zwei ganz voneinander getrennten Teilen, nämlich $B b o o_1$ und $A a n n_1$, und von der ganzen Reihe der Mischkristalle $A B$ kann nur ein Teil, nämlich $B o_1$ und $A n_1$ auftreten. Nehmen wir die feste Komponente B im Gleichgewicht mit der Flüssigkeit b, und setzen wir diesem Komplex A hinzu. Es wird die Komponente B sich erst verwandeln in Mischkristalle; danach verschwindet die feste Phase, um weiter wieder in der Form von Mischkristallen aufzutreten.

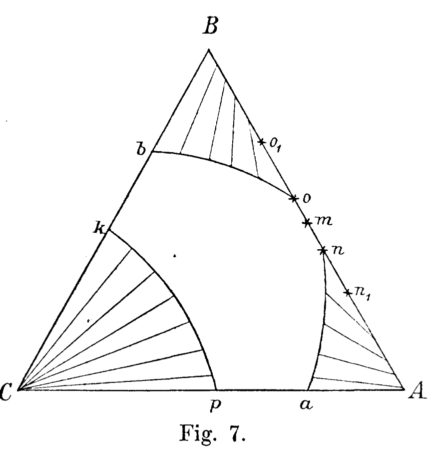


Fig. 7.

Bei Temperaturerniedrigung nähern die Punkte o und n einander

und fallen bei der Minimumtemperatur der Mischkristalle AB in einem Punkt, z. B. Punkt m zusammen, so dass die Kurve amb in m die Seite AB berühren wird. Bei noch niedrigern Temperaturen treten dann wieder Isothermen auf, wie in Fig. 4.

Bei Temperaturerhöhung verschwinden natürlich die drei Felder der Fig. 7, und man sieht, dass es von dem Schmelzpunkte der Komponente abhängig ist, in welcher Reihenfolge diese Felder verschwinden werden.

Wie wir im vorigen gesehen haben, entsteht, wenn das binäre Gemisch AB einem andern Typus angehört, auch eine andere Isothermenform; wir haben bis jetzt erst die Typen 1, 2 und 3 betrachtet und kommen später auf die andern Typen zurück.

Ziehen wir noch einmal das Dreiphasendreieck Cml der Fig. 3 in Betracht. Der Punkt l, welcher die Flüssigkeit angibt, welche mit der festen Komponente C und den Mischkristallen m im Gleichgewicht sein kann, bewegt sich bei Temperaturerhöhung von Seite CA aus nach Seite CB und bildet eine Kurve, welche die beiden eutektischen Punkte dieser Seiten verbindet. Man kann diese Kurve die ternäre Erstarrungskurve nennen. Wir können bei dieser Kurve verschiedene Fälle unterscheiden, von denen ich jetzt nur drei betrachten werde, nämlich:

Typus *a*. Die ternäre Erstarrungskurve hat weder Maximum- noch Minimumtemperatur.

Typus *b*. Die ternäre Erstarrungskurve weist eine Maximumtemperatur auf.

Typus *c*. Die ternäre Erstarrungskurve weist eine Minimumtemperatur auf.

Die verschiedenen Fälle, welche wir im vorigen betrachtet haben, gehören alle dem Typus *a* an; wir werden jetzt einige Fälle des Typus *b* betrachten. Denken wir uns wieder oberhalb des Dreiecks den Kegel $C.AB$ und den Flüssigkeitsmantel angebracht. Wir gehen von einer so niedrigen Temperatur aus, dass dieser Kegel $C.AB$ ganz unterhalb des Flüssigkeitsmantels liegt. Bei Temperaturerhöhung nähern beide einander, und wir setzen voraus, dass die erste Berührung stattfindet auf der Grenzebene CA, so dass bei etwas höhern Temperaturen eine Projektion wie Fig. 3 erhalten wird. Wir setzen weiter voraus, dass bei weiterer Temperaturerhöhung eine zweite Berührung jetzt auf der Grenzebene CB stattfindet. Man sieht leicht ein, dass man bei etwas höhern Temperaturen eine Projektion erhalten wird, wie in Fig. 8 gezeichnet. Die ganze Ebene ist in neun Felder geteilt. Das Feld

Cmu gibt Konglomerate an von Mischkristallen mit festem C; jedes der beiden Dreiecke Cml und Cut gibt ein Gleichgewicht an zwischen einer Flüssigkeit, festem C und Mischkristallen; jede der Sektoren Crt und Cpl gibt Komplexe an von Flüssigkeit und festem C; jede der beiden Felder $Bstu$ und $Aqlm$ gibt die Gleichgewichte zwischen Flüssigkeit und Mischkristallen an, und die beiden Felder rst und pql ungesättigte Flüssigkeiten.

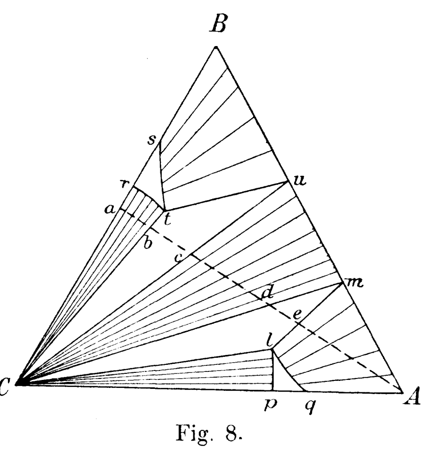


Fig. 8.

Nehmen wir zwei ungesättigte Flüssigkeiten, von welchen die eine im Teil rst und die andere in pql liegt. Wenn wir diese beiden ineinander fügen, so ist es von dem Mengenverhältnis dieser beiden abhängig, welches die Zusammensetzung des resultierenden Gemisches ist. Es kann die neue Flüssigkeit also auch innerhalb des Teils Cum fallen. Fügt man dann diese beiden ungesättigten Flüssigkeiten ineinander, so erstarrt die Mischung zu einem Konglomerat von festem C und Mischkristallen.

Nehmen wir einmal einen Komplex der Flüssigkeit r und der Komponente C. Sei a dieser Komplex, und fügen wir diesem A hinzu, so dass der Komplex die Gerade aA durchläuft. Solange der Komplex innerhalb des Sektors Crt liegt, ist C die feste Phase; wenn er jedoch innerhalb des Dreiecks Ctu kommt, entstehen Mischkristalle der Zusammensetzung u, bis die Flüssigkeit t ganz verschwunden, und alles in festes C und Mischkristalle u umgewandelt ist. Bei weiterer Hinzufügung von A bleiben Konglomerate von C und Mischkristalle erhalten, bis der Komplex in d gekommen ist, wobei die Mischkristalle sich natürlich in andere mit der Zusammensetzung m umgewandelt haben. Es tritt jetzt Schmelzung ein, und die Flüssigkeit hat die Zusammensetzung l. Wenn der Komplex in e angelangt ist, dann ist alles C verschwunden, und die Mischkristalle m setzen sich fortwährend in andere um mit mehr Gehalt an A. Man sieht aus dem Vorigen also, dass Zusatz von A zu dem Komplex a erst völlige Erstarrung und danach teilweise Schmelzung zur Folge hat.

Was die Flüssigkeit anbetrifft, diese ändert ihre Zusammensetzung erst kontinuierlich von r bis t, welche letztere ganz verschwindet. Bei

der weiter auftretenden Schmelzung tritt eine ganz andere Flüssigkeit, nämlich l auf, welche weiter die Kurve lq durchläuft. Während die Flüssigkeit von r bis t und von l bis q ihre Zusammensetzung kontinuierlich ändert, hat man zwischen t und l einen sprungweisen Übergang. Wenn der Komplex a eine andere Zusammensetzung hat, so können die Erscheinungen auch etwas anders sein; ich werde diese Fälle jedoch weiter nicht betrachten.

Erhöht man die Temperatur, so nähern die beiden Dreiecke einander und fallen endlich in eine Linie zusammen; es fällt also Punkt u mit m und t mit l zusammen. Es wird der Zweig st sich also in lq und rt in lp fortsetzen. Man sieht leicht, dass man sich diese Isotherme auch entstanden denken kann aus Fig. 4, wenn die Kurven kp und lq einander berühren. Durch diesen Berührungspunkt, welchen ich X nennen werde, geht eine Erzeugende CX des Kegels $C.L$ und eine der Regelfläche $L.AB$; diese beiden bilden nur eine Gerade und fallen mit der durch Punkt X gehenden Erzeugenden des Kegels $C.AB$ zusammen.

Es können natürlich auch noch andere Isothermenformen auftreten, welche aus Fig. 8 abzuleiten sind. So haben wir nämlich angenommen, dass lq auf Seite CA endet; es kann diese Kurve natürlich auch ihren Endpunkt auf mA haben. Kurve st kann natürlich auch irgendwo in einem Punkt auf Bu enden. Es werden dann auch bei Temperaturerhöhung auf Fig. 8 Isothermen folgen können, welche man sich aus den Figuren 4, 5 und 6 entstanden denken kann, dadurch, dass die beiden Kurven einander berühren.

Ziehen wir jetzt den Typus c in Betracht, nämlich dass die ternäre Erstarrungskurve eine Minimumtemperatur aufweist. Denken wir uns erst wieder den Kegel $C.AB$ ganz unterhalb des Flüssigkeitsmantels L. Bei Temperaturerhöhung werden beide einander berühren, und wir nehmen an, dass der Berührungspunkt auf den Mantel selbst und nicht mehr wie im vorigen auf eine der Grenzebenen fällt. Sei x in Fig. 1 die Projektion dieses Berührungspunktes, welcher natürlich einer Minimumtemperatur entspricht, da sie die niedrigste ist, wobei Flüssigkeit möglich ist. Erhöht man die Temperatur ein wenig, so durchschneiden Kegel und Flüssigkeitsmantel einander, und man erhält als Isothermen etwa wie in Fig. 9 abgebildet. Man findet in dieser Figur, wie auch in Fig. 8, zwei Dreiphasendreiecke Cut und Cml. Man sieht, dass diese in den beiden Figuren eine verschiedene Lage haben; in Fig. 8 wenden sie nämlich die längere Seite einander zu, in Fig. 9 jedoch

voneinander ab. Dieses hat dann auch zur Folge, dass Fig. 8 für den Fall gilt, dass in der ternären Erstarrungskurve eine Maximum-, Fig. 9, wenn eine Minimumtemperatur auftritt. Es hängen damit noch mehrere Unterschiede zusammen. Fig. 8 gibt zwei Felder, worin ungesättigte Flüssigkeiten auftreten; Fig. 9 nur eins. In Fig. 8 gibt es zwei Kurven, nämlich rt und pl, deren Flüssigkeiten mit festem C im Gleichgewicht sein können; in Fig. 9 gibt es nur eine, nämlich tgl. In Fig. 8 gibt es auch zwei Kurven, nämlich st und lq, welche Flüssigkeiten angeben, die mit Mischkristallen im Gleichgewicht sein können; in Fig. 9 gibt es nur eine, nämlich thl. In Fig. 8 gibt es jedoch nur eins und in Fig. 9 zwei Felder, worin Konglomerate von Mischkristallen und festem C auftreten.

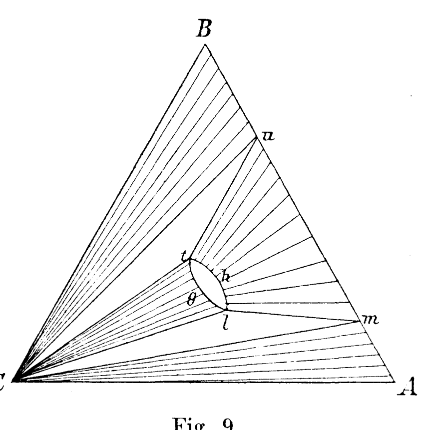


Fig. 9.

Aus Fig. 8 haben wir einige Folgerungen abgeleitet; aus Fig. 9 kann man ähnliche ableiten; ich werde dieses jedoch dem Leser überlassen.

Wenn wir die Temperatur weiter erhöhen, so nähern die zwei Dreiecke sich den Seiten AC und BC. Wenn Cut verschwindet, dann fällt u mit B zusammen, und t, welches dann natürlich auf Seite BC liegt, gibt die eutektische Flüssigkeit des Systems BC an. Bei der eutektischen Temperatur des Systems AC fällt das Dreieck Clm mit Seite CA zusammen; Punkt l mit der eutektischen Flüssigkeit dieses Systems, und m mit A.

Wenn eins der Dreiphasendreiecke, z. B. Clm, verschwunden ist, so tritt eine Figur auf wie Fig. 3, und auf diese folgen wieder andere, wie vorher besprochen.

Bei der Ableitung der Fig. 9 haben wir vorausgesetzt, dass die Kurve $A''B''$ der Fig. 2 ganz unterhalb der Kurve $A'B'$ liegt. Wie man leicht einsieht, muss A'' natürlich unterhalb A' und B'' unterhalb B' liegen; hieraus erfolgt jedoch nicht, dass $A''B''$, wie wir es angenommen haben, ganz unterhalb $A'B'$ liegen muss; es können auch zwei Schnittpunkte aufteten, so dass in der Mitte Kurve $A'B'$ am niedrigsten liegt. Wenn dieses der Fall ist, so wird die Isotherme der Fig. 9 eine etwas andere Form haben; es muss dann nämlich die Kurve thl in

zwei Punkten auf AB zwischen u und m enden, so dass zwischen tu und ml die Regelfläche eine Form hat derjenigen der Fig. 7 ähnlich.

Von den verschiedenen Isothermenformen, welche wir abgeleitet haben, sind nur noch wenige experimentell aufgefunden. Nehmen wir das System: Wasser, Kalium- und Ammoniumsulfat[1]). Wie aus den Bestimmungen folgt, bilden diese beiden letztern eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen. Wenn wir in unsern vorigen Figuren das Wasser durch C angeben, so wird man bei gewöhnlicher Temperatur Isothermen erhalten wie in Fig. 4, wobei die Kurve kp natürlich wegfallen muss, da diese Lösungen angibt, welche mit Eis im Gleichgewicht sein können.

Oberhalb 0^0 hat man also nur allein den Zweig lq, von welchem Punkt l bei bestimmter Temperatur die Löslichkeit der einen und Punkt q diejenige der andern Komponente in Wasser angibt; die andern Punkte dieser Kurve lq geben die Löslichkeit der Mischkristalle an.

Erst unterhalb 0^0 tritt Kurve Kp auf, und bei Temperaturen zwischen den beiden kryohydratischen wird man Isothermen erhalten, wie in Fig. 3.

Nehmen wir an, dass wir im allgemeinen zwei Körper, z. B. zwei Salze haben, welche Mischkristalle bilden, und setzen wir voraus, wie im vorigen auch noch immer der Fall gewesen ist, dass in der Reihe der Mischkristalle keine Lücke auftritt. Nennen wir die beiden Salze A und B, und sei C das Wasser. Unsere vorigen Figuren geben dann die Gleichgewichte an zwischen den Mischkristallen und der wässerigen Lösung.

Wenn wir uns jedoch, wie es für anhydrische Salze bis jetzt noch immer der Fall war, zu Temperaturen beschränken unterhalb der Erstarrungstemperatur dieser Salze, so wird die Regelfläche nur eine Form haben wie $ABlq$ in Fig. 4. Bei Temperaturen unterhalb 0^0 können dann jedoch Isothermen auftreten, wie in den Figg. 3, 4, 8 und 9 abgebildet ist.

Betrachten wir die Kurve lq der Fig. 4 und die dazugehörende Konjugationsgerade etwas näher. Von allen diesen gibt es natürlich zwei, nämlich Aq und Bl, welche, wenn verlängert, durch C gehen. Mit den andern Konjugationslinien ist es jedoch, wie man leicht einsieht, ganz anders, da sie im allgemeinen nicht durch C gehen werden. Nehmen wir an, dass diese alle eine Lage haben, wie z. B. lm und vv_2 in Fig. 3. Wir nennen weiter das Verhältnis A/B in den Misch-

[1]) Fock Diese Zeitschr. **12**, 661 (1893).



kristallen x und in der Lösung y. Nehmen wir als Beispiel die Mischkristalle m und die Lösung l, und nennen wir l' den Schnittpunkt von Cl mit AB. Es ist x also $\frac{Bm}{mA}$ und $y = \frac{Bl'}{l'A}$, so dass leicht folgt $y > x$. Es ist das Verhältnis B/A in der Lösung also immer kleiner als in den Mischkristallen. Man kann y natürlich als eine Funktion von x betrachten; setzt man die Werte von x auf einer horizontalen und die von y auf einer vertikalen Achse aus, so erhält man eine Figur wie Fig. 2 in Roozebooms Arbeit[1]).

Anders ist es, wenn ausserhalb qA und lB (Fig. 4) noch eine andere Konjugationsgerade, z. B. rr_2, durch C geht. Es ist jetzt in der Lösung und in den Mischkristallen das Verhältnis von A und B dasselbe; es ist also für diese Lage der Konjugationsgeraden $x = y$. Die Kurve, welche y als Funktion von x angibt, muss die Gerade OP[2]) also in einem Punkte schneiden, und man erhält Figuren wie Fig. 3 oder 4[2]). Die zwei Haupttypen, welche wir also für die Lage der Konjugationsgeraden zu unterscheiden haben, sind, wenn wir die beiden Grenzlagen Aq und Bl ausser Betrachtung lassen, die folgenden:

a. keine der Konjugationsgeraden geht durch C;

b. eine der Konjugationsgeraden geht durch C.

In dem Fall a. ist das Verhältnis der beiden Komponenten in allen Mischkristallen anders als in den Lösungen, welche mit diesen im Gleichgewicht sein können.

In dem Fall b. gibt es in der ganzen Reihe der Mischkristalle eine, nämlich r_2, in welchen das Verhältnis der beiden Komponenten dasselbe ist als in der Lösung, welche mit diesen im Gleichgewicht sein kann.

Man sieht leicht ein, dass die Lösungen beim Eindampfen sich in beiden Fällen ganz anders verhalten werden. Im allgemeinen werden die abgesetzten Mischkristalle beim isothermischen Eindampfen der Lösung ihre Zusammensetzung fortwährend ändern; wenn das Verhältnis der beiden Komponenten in Mischkristallen und Lösung jedoch das gleiche ist, so kann man die Lösung ganz eindampfen, ohne dass die ausgeschiedenen Mischkristalle ihre Zusammensetzung ändern.

Von den beiden Typen a. und b. sind verschiedene Beispiele bekannt. Zum Typus a. gehören die vorher besprochenen Mischkristalle von K_2SO_4 und $(NH_4)_2SO_4$; ebenso die von KH_2AsO_4 und KH_2PO_4, welche durch Muthmann und Kuntze[3]) untersucht sind. In den

---

[1]) Diese Zeitschr. **8**, 521 (1891).

[2]) Roozeboom, loc. bit.

[3]) Zeitschr. f. Krystallogr. **23**, 368—378.

Mischkristallen von $KMnO_4$ und $KClO_4$ fanden sie ein Beispiel des Typus b.

Wie vorhin schon gesagt, sind diese Ableitungen nicht beschränkt auf den Fall, dass die feste Phase Mischkristalle bildet, sondern gelten sie auch, wenn im allgemeinen die feste Phase ihre Zusammensetzung mit derjenigen der Flüssigkeit ändert. Man kann dazu unter anderm die Untersuchungen Galeottis[1]) über: Wasser, Eiweiss und Silbernitrat bringen. Die feste Phase, welche sich absetzt, ist nämlich eine Verbindung von Eiweiss mit Silbernitrat, jedoch nicht eine chemische, sondern eine Absorptionsverbindung, und ihre Zusammensetzung ist von derjenigen der Lösung abhängig. Wenn in Fig. 4 der Punkt A das Eiweiss und B das $AgNO_3$ angibt, so werden die Zusammensetzungen der Niederschläge durch Punkte von AB und diejenigen der Lösungen durch Punkte von lq angegeben. Ein Teil dieser Kurve ql ist durch Galeotti bestimmt.

B. Die Erstarrung.

Typus 1, 2 und 3. In einigen vorigen Abhandlungen habe ich die Destillation ternärer Gemische besprochen. Wir haben dabei gesehen, dass man verschiedene Sachen im Auge halten muss, nämlich die Zusammensetzung des Residuums, diejenige des Destillats und die des in jedem Augenblicke überdestillierenden Dampfes.

Bei der Erstarrung ternärer Gemische gilt etwas Ähnliches, und, wie wir weiter sehen werden, können die Erscheinungen hier noch etwas verwickelter sein. Wir müssen jetzt also in jedem Augenblick der Erstarrung die Zusammensetzung betrachten der Schmelze oder Lösung, diejenige des ausgeschiedenen festen Stoffes und auch diejenige des Stoffes, welcher sich jeden Augenblick absetzt.

Im allgemeinen können wir drei Hauptfälle unterscheiden, nämlich:

a. Es setzt sich eine der Komponenten aus der Schmelze ab.

b. Die Schmelze setzt Mischkristalle ab.

Hierbei kommt natürlich als dritter Fall:

c. Es scheiden sich Mischkristalle und eine der Komponenten aus.

Im folgenden betrachte ich erst den ganz einfachen Fall a. Nehmen wir an, um mit dem Vorigen in Übereinstimmung zu bleiben, dass sich die Komponente C ausscheidet. Da der feste Stoff in diesem Fall eine unveränderliche Zusammensetzung hat, so haben wir nur allein die Zusammensetzung der Schmelze in Betracht zu ziehen. Da wir annehmen,

---

[1]) Zeitschr. f. physiolog. Chemie **40**, 492 (1904).



dass sich bei der Kristallisation die Komponente C ausscheidet, so muss die Schmelze eine durch den Punkt C gehende Gerade durchlaufen. Im folgenden werde ich den Weg, welchen die Schmelze bei der Erstarrung durchläuft, den Erstarrungsweg der Schmelze nennen, und um anzugeben, dass es der feste Stoff C ist, der sich absetzt, nenne ich diesen „den Erstarrungsweg (C) der Schmelze". Aus dem Vorigen folgt, dass diese Erstarrungswege gerade Linien sind, welche alle vom Punkte C ausgehen. In Fig. 10 sind einige dieser Geraden gezeichnet; sie enden da auf Kurve $l_1 l_2$; man sieht jedoch leicht, dass sie noch weiter fortgesetzt werden können. Die Pfeilchen geben die Richtung an, worin die Schmelze seine Zusammensetzung ändert.

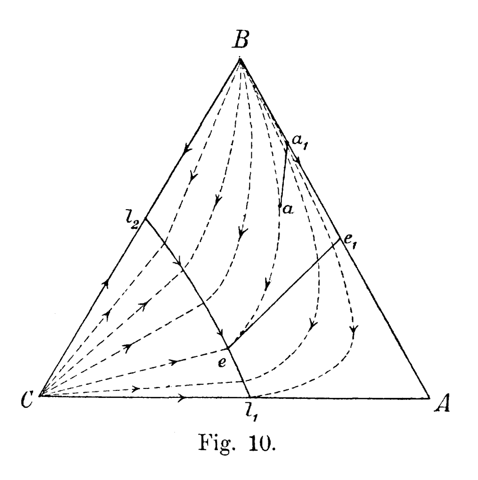


Fig. 10.

Die beiden Grenzlinien Cl_1 und Cl_2 des aus dem Punkte C strahlenden Büschels der Erstarrungswege gehören den binären Systemen an. Man sieht auch leicht ein, dass Bl_2 und Al_1 auch Erstarrungswege sind; die erste für die Komponente B, die zweite für die Komponente A. Auch Seite AB ist ein Erstarrungsweg, jedoch nicht einer, auf welcher sich eine Komponente ausscheidet, sondern Mischkristalle.

Wir werden jetzt den Fall b. betrachten, nämlich dass sich aus der Schmelze oder Lösung Mischkristalle absetzen. Im allgemeinen kann die Erstarrung einer Schmelze auf zwei ganz verschiedene Weisen verlaufen, welche ich als Erstarrung erster und zweiter Art unterscheiden werde. Denken wir uns nämlich, dass sich aus einer Lösung eine kleine Menge Mischkristalle M_1 ausscheidet, welche mit dieser Lösung im Gleichgewicht sind. Erniedrigt man die Temperatur ein wenig, so scheidet sich wieder eine neue Menge Mischkristalle ab von der Zusammensetzung M_2. Es ist natürlich jetzt M_1 nicht gleich M_2, so dass, wenn Gleichgewicht eintreten soll, M_1 wieder verschwinden muss. Es kann dieses natürlich der Fall sein oder nicht, so dass wir unterscheiden werden:

a. Erstarrung erster Art. Wir nehmen an, dass die Umwandlungsgeschwindigkeit der abgesetzten Mischkristalle unendlich klein ist. Es setzen sich also in jedem Augenblick Mischkristalle ab, welche mit

der Schmelze im Gleichgewicht sind. Wenn sich die Mischkristalle jedoch einmal abgesetzt haben, so ändern sie ihre Zusammensetzung nicht mehr. Die feste Phase besteht also aus einem Konglomerat von Mischkristallen verschiedener Zusammensetzung, von welchen nur allein diejenigen, welche sich am letzten abgesetzt haben, mit der Schmelze im Gleichgewicht sind.

Eine Erstarrung dieser Art würde dann auftreten, wenn es möglich wäre, die abgesetzten Mischkristalle ganz vor Umwandlung zu schützen; es würde dieses der Fall sein, wenn man die sukzessiv sich ausscheidenden Mischkristalle aus der Schmelze entfernte.

b. Erstarrung zweiter Art. Wir nehmen jetzt an, dass die Umwandlungsgeschwindigkeit der abgesetzten Mischkristalle unendlich gross ist, so dass alle Verzögerung ausgeschlossen ist, und die auftretenden Mischkristalle fortwährend mit der Schmelze im Gleichgewicht sind. Es können die abgesetzten Mischkristalle also ihre Zusammensetzung nicht beibehalten, sondern sie müssen bei jeder Temperaturänderung auch ihre Zusammensetzung ändern.

Vergleichen wir die Erstarrung mit der Destillation, so haben wir dabei etwas Ähnliches, wenn man statt der Mischkristalle die Dämpfe nimmt. Bei der gewöhnlichen Destillation ist der sich in jedem Augenblick bildende Dampf mit der Flüssigkeit im Gleichgewicht; da er jedoch überdestilliert, wird er einer weitern Umwandlung entzogen, und man sieht leicht, dass diese Destillation eine Erstarrung erster Art an Seite zu stellen ist.

Auf folgende Weise würde man eine Dampfbildung erhalten, welche der Erstarrung zweiter Art ähnlich ist. Denken wir uns in einem Raum eine Flüssigkeit mit Dampf im Gleichgewicht. Wenn wir diesen Raum allmählich vergrössern und dabei sorgen, dass der Dampf fortwährend mit der Flüssigkeit im Gleichgewicht bleibt, so ist diese Dampfbildung mit der Erstarrung zweiter Art zu vergleichen.

In Wirklichkeit wird eine Erstarrung wohl niemals ganz nach einem der zwei Typen verlaufen; es sind diese denn auch nur als Grenzfälle zu betrachten, und es wird von Verhältnissen abhängen, ob eine Erstarrung sich mehr einer ersten oder einer zweiten Art nähern wird. Gewöhnlich wird sie einen Verlauf haben zwischen diesen beiden idealen Fällen.

Bei sehr rascher Abkühlung wird die Erstarrung sich wohl mehr einer der ersten Art nähern, da die gebildeten Mischkristalle dann keine Zeit haben, sich umzuwandeln. Wenn man die Schmelze jedoch sehr langsam abkühlt und die entstandenen Mischkristalle als feines Pulver

fortwährend mit der Schmelze schüttelt, so wird die Erstarrung sich mehr einer der zweiten Art nähern.

In vorigen Arbeiten (loc. cit.) habe ich die Destillation ternärer Gemische ausführlich besprochen; da die Erstarrung erster Art dieser ähnlich ist, so werde ich diese nur kurz besprechen. Wir müssen erst die Erstarrungswege erster Art der Schmelze in Betracht ziehen. Ähnlich wie bei der Destillation kann man auch hier ableiten, dass die Erzeugungslinien der Regelfläche $L.AB$ die Erstarrungskurven erster Art berühren werden, und dass die Form der Regelfläche die Form und Lage dieser Erstarrungswege bedingt.

Nehmen wir an, dass die Mischkristalle AB dem Typus 1. angehören, und dass der Erstarrungspunkt der Komponente B höher ist als derjenige von A. Denken wir uns jetzt in den Figg. 3, 4 und 5 auch noch die Regelflächen für andere Temperaturen gezeichnet. Bedenkt man, dass die Erzeugungslinien die Erstarrungswege berühren müssen, so sieht man leicht ein, dass man für diese etwas erhalten wird wie in Fig. 10 durch die punktierten Kurven im Teil ABl_2l_1 angegeben. Die Erstarrungswege bilden nämlich einen Büschel Erstarrungskurven, welche alle vom Punkt B ausstrahlen; die Pfeilchen geben die Richtung an, worin die Schmelze ihre Zusammensetzung ändert. Ich habe die Erstarrungswege von B aus nur fortgesetzt bis auf Kurve $l_1 l_2$; man kann sie natürlich noch weiter fortsetzen. Wie wir jedoch sehen werden, geben die Fortsetzungen nur weniger stabile Phasen an.

Wir haben im vorigen angenommen, dass die Mischkristalle AB dem Typus 1. angehören. Nehmen wir jetzt an, dass die binäre Erstarrungskurve AB ein Maximum aufweist. In Fig. 6 gibt $ox_1x_2nn_1o_1$ die Projektion der Regelfläche an, welche in diesem Falle auftritt. Erhöht man die Temperatur, so nähert die Kurve ox_1x_2n sich dem Punkt M und verschwindet bei der Maximaltemperatur des binären Systems in diesem Punkt. Man sieht jetzt leicht ein, dass die Errstarrungswege in diesem Fall einen Büschel bilden werden, welcher von Punkt M ausgeht. Ich habe diesen Büschel nicht gezeichnet, da er demjenigen, welcher bei der Destillation auftritt, ganz ähnlich ist. Man siehe z. B. Fig. 6 [1]). Wenn die binäre Erstarrungskurve AB ein Minimum aufweist, so ist der Büschel der Erstarrungskurven wieder anders. Dieses folgt aus einer Betrachtung der Fig. 7, worin m die Zusammensetzung der Mischkristalle mit dem Minimumerstarrungspunkt angibt. Es werden jetzt zwei Büschel auftreten, von welchen der eine von A und der

---

[1]) Diese Zeitschr. **36,** 423 (1901).



andere von B ausstrahlt; beide sind voneinander getrennt durch eine von Punkt m ausgehende Erstarrungskurve. Etwas Ähnliches hat man bei der Destillation; nehmen wir Fig. 8 [1]). Denkt man sich Punkt M dieser Figur mit Punkt m der Fig. 7 dieser Abhandlung zusammenfallend und die Richtung der Pfeilchen geändert, so hat man etwas wie bei der Erstarrung in diesem Fall auftreten wird.

Betrachten wir jetzt die Erstarrung zweiter Art; wir nehmen also an, dass alle Verzögerung ausgeschlossen ist, so dass die abgesetzten Mischkristalle fortwährend mit der Schmelze im Gleichgewicht sind. Wir nehmen eine Schmelze der Zusammensetzung a (Fig. 5), welche bei höherer Temperatur als wofür Fig. 5 gilt, ganz flüssig bleibt; der Punkt a liegt dann ausserhalb der Regelfläche. Bei Temperaturerniedrigung nähert die Kurve ln der Regelfläche diesen Punkt, und endlich fällt a auf diese Kurve, wie in Fig. 5 angegeben. Es kann die Schmelze bei dieser Temperatur mit Mischkristallen der Zusammensetzung a_1 im Gleichgewicht sein; diese werden sich jedoch nicht oder nur noch in unendlich kleiner Menge ausscheiden. In Fig. 11 muss man sich die Gerade $a_1 e_1$ als einen Teil der Seite AB des Dreiecks der Fig. 5 denken; aa_1 der Fig. 11 ist dieselbe Gerade als aa_1 der Fig. 5, und man kann sich durch Punkt a der Fig. 11 die Kurve ln der Fig. 5 gebracht denken. Wir erniedrigen die Temperatur jetzt, so dass der Punkt a innerhalb der Regelfläche kommt, und wir denken uns, dass die Flüssigkeitskurve der Regelfläche jetzt durch Punkt b geht, und dass $b_1 b$ die durch Punkt a gehende Erzeugende ist. Es wird die Schmelze a sich jetzt in zwei Teile trennen, nämlich die Flüssigkeit b und die Mischkristalle b_1. Bei noch niedrigerer Temperatur geht die Flüssigkeitskurve der Regelfläche durch Punkt c, und ist cc_1 eine durch a gehende Erzeugungslinie; es bilden sich jetzt also die Mischkristalle c_1 und die Schmelze c. Bei noch niedrigerer Temperatur treten die Mischkristalle d_1 auf, welche mit der Flüssigkeit d im Gleichgewicht sind, usw. Wie man sieht, muss man

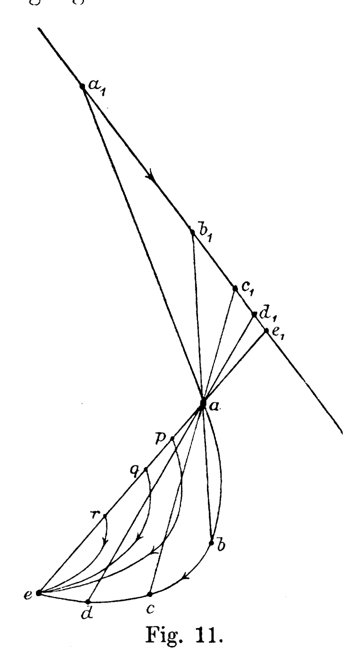


Fig. 11.

[1]) Diese Zeitschr. **36,** 425 (1901).

zwei Erstarrungswege unterscheiden; der eine nämlich, die Gerade $a_1 e_1$, ist der Erstarrungsweg der Mischkristalle, der andere, nämlich Kurve $abcde$, ist der Erstarrungsweg der Schmelze.

Da bei der Erstarrung auch einmal die feste Komponente C auskristallisiert, so dass man auf die Erstarrungskurve $M.C.L$ kommt, so muss die Erstarrungskurve $abcde$ irgendo enden. Wenn wir uns auf stabilen Zustand beschränken, so wird der Endpunkt auf der Erstarrungskurve $M.C.L$, nämlich $l_2 l_1$ der Fig. 10, liegen. Sei e in Fig. 11 dieser Endpunkt; es muss e also ein Punkt der Kurve $l_1 l_2$ der Fig. 10 sein. Es ist jedoch auch, wie man leicht einsieht, ee_1 eine Seite eines Dreiphasendreieckes; denkt man sich nämlich in Fig. 11 noch den Eckpunkt C gezeichnet und diesen mit e und e_1 verbunden, so entsteht das Dreiphasendreieck Cee_1, das mit dem Dreieck Clm der Fig. 3 übereinstimmt.

Nehmen wir also in Fig. 3 auf der Linie lm einen Punkt, so wird die Erstarrungskurve zweiter Art, welche von diesem Punkt ausgeht, in l enden. Nehmen wir in Fig. 11 jetzt eine andere Schmelze, z. B. p auf der Geraden ee_1; wie man einsieht, wird von diesem Punkt eine Erstarrungskurve ausgehen, welche auch in e enden muss, und dasselbe wird auch der Fall sein mit allen andern Erstarrungskurven, welche vom Punkte der Geraden ee_1 ausgehen. Nimmt man also in Fig. 3 auf lm verschiedene Punkte, so werden die Erstarrungskurven, welche von diesen Punkten ausgehen, alle in l enden.

Aus dem Vorigen folgt also, dass es einen grossen Unterschied gibt zwischen der Erstarrung erster und zweiter Art; dieser Unterschied findet unter anderm seinen Ausdruck in den ganz verschiedenen Wegen, welche die Schmelzen bei der Erstarrung durchlaufen. Aus dem Vorigen folgt, dass man hat:

Erstarrung erster Art. Es treten einige oder nur ein einziger Büschel Erstarrungskurven auf; jeder Büschel strahlt von einem bestimmten Punkt aus.

Erstarrung zweiter Art. Von jedem Punkt des Dreiecks geht eine Erstarrungskurve aus.

Betrachten wir jetzt die Erstarrung erster Art noch etwas näher. Sei a (Fig. 10) eine auf dem Erstarrungsweg Bae liegende Schmelze. Bringen wir in a die Tangente an, welche AB in a_1 schneidet, und ebenso in e die Tangente ee_1. Man sieht nun leicht ein, dass, während die Schmelze den Weg von a nach e durchläuft, sich fortwährend Mischkristalle absetzen werden. Die ersten dieser werden die Zusammensetzung a_1 haben, die letzten werden durch e_1 angegeben. Der feste

Stoff, welcher sich abgesetzt hat, ist also ein Konglomerat von Mischkristallen, deren Zusammensetzung zwischen a_1 und e_1 variiert. Wir müssen jetzt noch den Fall betrachten, dass sich Mischkristalle und eine Komponente ausscheiden. Sei in Fig. 12 Kurve $l\,l_1\,l_2\,l_3$ die ternäre Erstarrungskurve, also der Erstarrungsweg $M.C$; sei weiter $C m l$ ein Dreiphasendreieck. Die Gerade $m\,m_1\,m_2\,m_3$ ist ein Teil der Seite AB und C einer der Eckpunkte des grossen Dreiecks ABC; die Punkte m und l geben dasselbe an, wie in Fig. 3. Wie aus Fig. 3 folgt, rücken bei Temperaturerniedrigung die Punkte l und m nach Seite CA; bei der Erstarrung bewegen die Punkte l und m in Fig. 12 sich also in der Richtung der Pfeilchen.

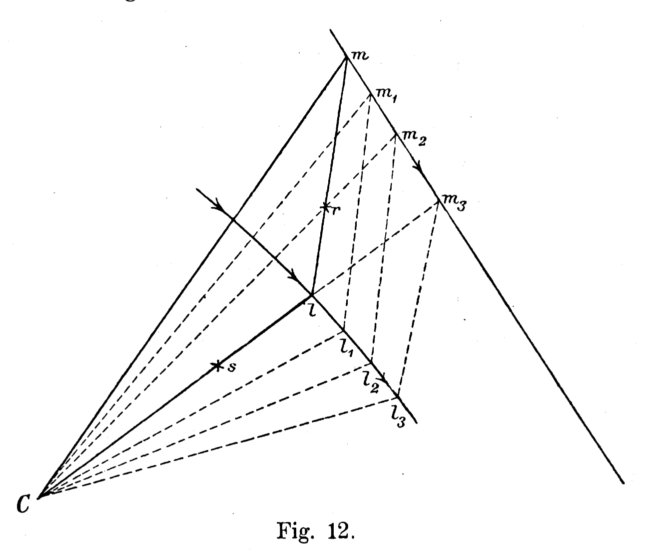


Fig. 12.

Nehmen wir erst eine Schmelze, deren Zusammensetzung durch s gegeben wird; anfangs wird sich nur die Komponente C ausscheiden, und erst später fügen sich die Mischkristalle dazu. Wenn nämlich die Temperatur so weit erniedrigt ist, dass Seite Cl des Dreiecks durch s geht, dann hat sich aus s die Komponente C und die Lösung l gebildet. Erniedrigt man die Temperatur, so dass das Dreiphasendreieck die Lage $C l_1 m_1$ bekommt, so liegt der Punkt s innerhalb des Dreiecks, und es bilden sich die Lösung l, die Komponente C und Mischkristalle m_1. Wie man sieht, muss man hierbei wieder zwei verschiedene Erstarrungsarten unterscheiden.

Erstarrung zweiter Art. Wir betrachten erst diesen Fall, da er am einfachsten ist. Wir nehmen also an, dass alle Verzögerung ausgeschlossen ist, so dass die auftretenden Mischkristalle sich fortwäh-

rend mit der Schmelze in Gleichgewicht stellen. Wir haben soeben gesehen, dass die Schmelze s die Komponente C und die Mischkristalle m_1 ausgeschieden hat, wobei sie sich selbst in die Schmelze l_1 umgewandelt hat. Erniedrigt man die Temperatur noch mehr, so dass das Dreieck die Lage $C m_2 l_2$ bekommt, so ist l_2 die Zusammensetzung der Schmelze und m_2 die der Mischkristalle, und wenn das Dreieck die Lage $C m_3 l_3$ hat, so endet die Erstarrung, da die Schmelze s nur noch einen Konglomerat von C und Mischkristalle m_3 bildet, ohne Flüssigkeit. Man sieht also, dass die ternäre Erstarrung (nämlich absetzen von Komponente + Mischkristallen) anfängt, wenn die Seite Cl des bewegenden Dreiecks durch Punkt s geht, und dass sie endet, wenn Seite Cm durch diesen Punkt geht.

Nimmt man eine Schmelze, wie z. B. r, so sind die Erscheinungen die gleichen; der einzige Unterschied ist nur, dass die erste Erstarrung mit Ausscheidung von Mischkristallen anfängt.

Erstarrung erster Art. Wir nehmen jetzt an, dass die Umwandlungsgeschwindigkeit der Mischkristalle unendlich klein ist, und als äussersten Grenzfall würde man stellen können, dass die Schmelze sich weder mit den Mischkristallen, noch mit der Komponente umwandelt. Sei jetzt s oder r die Zusammensetzung der Schmelze. Bei der Temperatur, wobei das Dreieck Cml auftritt, fängt die ternäre Erstarrung an, und ist l die Zusammensetzung der Schmelze. Wenn das Dreieck die Lage $C m_1 l_1$ bekommen hat, so wird l sich umgewandelt haben in l_1, wobei sich Mischkristalle abgesetzt haben im Anfang mit der Zusammensetzung m und am Ende mit der Zusammensetzung m_1. Wie man leicht einsieht, wird die Erstarrung nicht beendet sein, wenn die Seite Cm durch r oder s geht; hat man den Fall der Fig. 3, so endet die Erstarrung erst bei der eutektischen Erstarrungstemperatur des Systems CA.

Vergleichen wir jetzt in Kürze noch einmal die beiden Erstarrungsarten miteinander.

Erstarrung erster Art.

a. Die Erstarrung fängt an mit der Absetzung einer der Komponenten.

Der Erstarrungsweg der Schmelze ist erst eine Gerade; von dem Punkte aus, worin diese Gerade die ternäre Erstarrungskurve schneidet, durchläuft die Schmelze diese Kurve bis in den eutektischen Punkt.

b. Die Erstarrung fängt an mit der Ausscheidung von Mischkristallen.

Der Erstarrungsweg der Schmelze ist erst eine Kurve (wie z. B. in Fig. 10); von dem Punkte aus, worin diese Kurve die ternäre Erstarrungskurve schneidet, durchläuft die Schmelze diese Kurve bis in den eutektischen Punkt.

In beiden Fällen besteht der abgesetzte feste Stoff aus einem Konglomerat einer Komponente und einer ganzen Reihe Mischkristalle verschiedener Zusammensetzung.

Erstarrung zweiter Art.

a. Die Erstarrung fängt an mit der Absetzung einer Komponenten.

Der Erstarrungsweg der Schmelze ist erst eine Gerade; von dem Punkte aus, worin diese Gerade die ternäre Erstarrungskurve schneidet, durchläuft die Schmelze einen Teil dieser Kurve und erstarrt ganz bei einer Temperatur, welche höher ist als die eutektische.

b. Die Erstarrung fängt an unter Absetzung von Mischkristallen.

Der Erstarrungsweg der Schmelze ist erst eine Kurve (wie z. B. $abcde$ in Fig. 11); von dem Punkte aus, worin diese Kurve die ternäre Erstarrungskurve schneidet, durchläuft die Schmelze einen Teil dieser Erstarrungskurve und ist ganz erstarrt, bevor die eutektische Temperatur erreicht ist.

c. Einfluss von Fremdkörpern auf den eutektischen Schmelzpunkt zweier Körper.

Wenn man einem Stoff einen zweiten hinzusetzt, so kann man zwei Fälle unterscheiden, nämlich, ob die beiden Stoffe ja oder nicht Mischkristalle bilden.

Wenn keine Mischkristalle auftreten, so wird, wie bekannt, der Erstarrungspunkt des einen Stoffes durch Zusatz des andern erniedrigt; wenn Mischkristalle auftreten, so kann sowohl Erhöhung als Erniedrigung des Erstarrungspunktes auftreten.

Bakhuis Roozeboom (loc. cit.) hat nämlich folgendes abgeleitet. Sei C_L die Konzentration des neuen Bestandteils in der Lösung oder Schmelze und C_M diejenige in den Mischkristallen, so hat man:

Erhöhung des Erstarrungspunktes, wenn $C_M > C_L$,
Erniedrigung des Erstarrungspunktes, wenn $C_L > C_M$.

Fragen wir uns jetzt, was geschehen wird, wenn man einer Mischung zweier Körper einen dritten Bestandteil hinzufügt. Man kann natürlich unendlich viele binäre Schmelzen verschiedener Zusammensetzung haben; aus allen diesen nehmen wir erst die eutektische und müssen also die Frage beantworten: „Welchen Einfluss hat der Zu-

satz eines neuen Stoffes auf den eutektischen Schmelzpunkt zweier Körper?"

Man muss hierbei verschiedene Fälle im Auge halten, da die drei Körper ja oder nicht Mischkristalle bilden können, und diese sowohl ternäre wie binäre sein können.

In einer folgenden Abhandlung werde ich diese Frage ganz allgemein behandeln; ich beschränke mich jetzt auf die im vorigen betrachteten Fälle.

Wir nehmen also zwei Körper, wie A und C, und fügen diesen den neuen Stoff B zu, welcher nur mit einem dieser, nämlich mit A, Mischkristalle bildet. Bei der eutektischen Temperatur kann die Schmelze im Gleichgewicht sein mit A und C. Wir fügen jetzt ein wenig des neuen Bestandteils B hinzu; die Schmelze kann jetzt bei einer etwas andern Temperatur im Gleichgewicht sein mit C und Mischkristallen (AB). In unsern vorigen Figuren sind die Gleichgewichte zwischen Schmelze, Komponente C und Mischkristallen durch Dreiecke angegeben, wie in den Fig. 3, 8 und 9 zu sehen.

Wenn man nur wenig der Komponente B hinzugefügt hat, so erhalten Mischkristalle und Schmelze auch nur noch wenig dieses Bestandteils, und das Dreieck liegt ganz in der Nähe der Seite AC. Wenn B noch nicht zugefügt ist, so fällt das Dreieck mit der Seite AC zusammen.

Betrachten wir das Dreieck Cml in den Figg. 3, 8 und 9. In den Figg. 3 und 8 ist, wie wir im vorigen gesehen haben, die Temperatur, wobei dieses Dreieck auftritt, höher als die eutektische Temperatur der Komponenten A und C; in Fig. 9 ist sie jedoch niedriger als diese. Es wird also in den Fällen der Figg. 3 und 8 die eutektische Erstarrungstemperatur durch Zusatz von B erhöht und in dem Fall der Fig. 9 erniedrigt. Es hat das Dreieck Cml dann auch in Fig. 9 eine ganz andere Lage als in Fig. 8 oder 3; in Fig. 9 liegt l nämlich ausserhalb und in 3 und 8 innerhalb des Dreiecks durch die Punkte A, C und m gebildet. Denken wir uns in diesen Figuren eine Gerade durch B und l angebracht, und nennen wir l' den Schnittpunkt dieser mit Cm. Es gibt l' einen Komplex an aus C und m aufgebaut, und man sieht, dass in Fig. 9 die Schmelze l einen grössern und in Fig. 8 und 3 einen kleinern Gehalt an B hat als l'. Da dieser Komplex l' im folgenden eine Rolle spielt, nenne ich ihn den übereinstimmenden Komplex. Es ist l' nämlich ein Konglomerat der Komponente C und der Mischkristalle m, also nicht eine einheitliche Phase, sondern ein Gemenge der beiden festen Stoffe, welche sich aus der Schmelze absetzen. Den

Unterschied in der Lage des Dreiecks Alm in den Figg. 3, 8 und 9 kann man nun formulieren: in Fig. 3 und 8 hat die Schmelze einen kleinern Gehalt an B als der übereinstimmende Komplex; in Fig. 9 hat die Schmelze jedoch einen grössern Gehalt an B als der übereinstimmende Komplex.

Im Zusammenhang mit dem Vorigen finden wir also:

Die eutektische Erstarrungstemperatur zweier Körper wird durch Zusatz eines neuen Bestandteils:

a. erniedrigt, wenn die Schmelze einen grössern Gehalt an dem neuen Bestandteil hat als der übereinstimmende Komplex,

b. erhöht, wenn die Schmelze einen kleinern Gehalt an dem neuen Bestandteil hat als der übereinstimmende Komplex.

Wir haben den vorigen Satz abgeleitet unter Voraussetzung, dass der übereinstimmende Komplex aus einem Konglomerat von Mischkristallen und einer Komponenten besteht. Wir werden später sehen, dass er jedoch ganz allgemein ist, auch wenn dieser Komplex aus mehrern Körpern besteht. Denken wir uns im allgemeinen ein System aus den Komponenten A, B, C, D usw. aufgebaut, und nennen wir den neu hinzugefügten Bestandteil N. Sei die Zusammensetzung der Lösung l: $nN + n_1A + n_2B + n_3C + \cdots$, und nennen wir die festen Körper, welche mit dieser im Gleichgewicht sein können, K_1, K_2, K_3 usw., welche sowohl Komponenten wie Mischkristalle sein können. Wir bringen jetzt die festen Körper K_1, K_2, K_3 usw. in solchem Verhältnis zueinander, dass ein Konglomerat entsteht, worin das Verhältnis der Komponenten A, B, C usw. dasselbe ist, wie in der Flüssigkeit l, also $n_1 : n_2 : n_3$ usw. Dieses Konglomerat bildet jetzt unsern übereinstimmenden Komplex, der den neuen Bestandteil N auch enthalten wird, wenn eine der festen Phasen mit N Mischkristalle bildet.

Zwischen dem neuen Bestandteil, dem Komplex und der Flüssigkeit hat man also die Beziehung, dass eine dieser letztern aus den andern und dem neuen Bestandteil gebildet werden kann. Wenn die Menge des neuen Bestandteils unendlich klein wird, so nähert der Komplex sich der Zusammensetzung der Flüssigkeit l. Diese Flüssigkeit wird natürlich die eutektische, so dass der Komplex sich der Zusammensetzung der eutektischen Flüssigkeit nähert, welche allein die Komponenten A, B, C usw. enthält.

Vergleicht man den Satz, welcher gilt für die Änderung der Erstarrungstemperatur eines reinen Stoffes bei Zusatz eines neuen Bestand-

teiles, mit dem, welchen ich hiervor abgeleitet habe, so sieht man eine völlige Analogie. Man hat nur allein reinen Stoff durch übereinstimmenden Komplex zu ersetzen und statt der Erstarrungstemperatur des reines Stoffes die eutektische des beobachteten Systems zu nehmen.

Man kann aus diesem allgemeinen Satz viele besondere Fälle ableiten. Wenn Wasser ein der zusammensetzenden Körper des betrachteten Systems ist, so kann man die eutektische Temperatur auch eine kryohydratische nennen. Setzen wir voraus, dass der neue Stoff mit den andern Komponenten keine Mischkristalle bildet. Wenn wir jetzt den neuen Stoff hinzufügen, so wird er natürlich wohl in der Schmelze, jedoch nicht in dem übereinstimmenden Komplexe auftreten; es folgt dann:

Die eutektische (kryohydratische) Erstarrungstemperatur einiger Körper wird durch Zutz eines neuen Stoffes erniedrigt.

Es kann der allgemeine Satz noch auf viele andere Fälle angewendet werden, worauf wir später noch zurückkommen. Ein ähnlicher Satz gilt auch für die Änderung des Dampfdruckes.

(Wird fortgesetzt.)

Leiden, Anorgan. Institut der Universität.

Das spezifische Volumen als Bestimmungsmerkmal chemischer Verbindungen unter den Metalllegierungen. II.

Auf Grund neuer Beobachtungen der Dichte einiger Legierungen.

Von

E. Maey.

(Mit 11 Figuren im Text.)

In einer frühern Arbeit[1]), von der die vorliegende nur eine Fortsetzung ist, wurden fast nur solche Legierungen einer Prüfung auf Verbindungen unterzogen, deren Dichte schon von andern Forschern beobachtet war. In dieser dagegen habe ich mir die Aufgabe gestellt, auf die gleiche Weise einige Legierungen zu untersuchen, bei denen andere Methoden die Existenz von Verbindungen schon festgestellt oder wahrscheinlich gemacht haben. Dazu ist die Bestimmung ihrer Dichte nötig, und diese lässt Ergebnisse erwarten, die von den nach dem %-Gehalt vorausberechneten Werten mehr oder weniger abweichen und daher ein besonderes Interesse beanspruchen. Die Herstellung der Legierungen erfolgte meist in Stücken zu ca. 10 g. Die als chemisch rein von C. A. F. Kahlbaum, Berlin, bezogenen Bestandteile wurden in kleinen Porzellantiegeln der Berliner Manufaktur Nr. 000 zusammengeschmolzen, und die Legierung im Tiegel durch langsame Abkühlung zum Erstarren gebracht. Die Zusammensetzung ergab sich, falls kein erheblicher Gewichtsverlust beobachtet wurde, aus den ursprünglichen Bestandteilen; bei Gewichtsverlust durch Verdampfen wurde der Verlust auf das flüchtigere Metall in Anrechnung gebracht.

Bei der Wägung im Wasser wurde besondere Sorgfalt auf die Vermeidung der Störungen verwendet, die durch verschiedene Adhäsion des Wassers am Aufhängefaden bewirkt werden; bei Benutzung eines feinen entfetteten Haares waren diese bis auf 0·1 mg und weniger herab-

---

[1]) Diese Zeitschr. **38**, 292 (1901).

gedrückt, so dass gelegentlich auch die Dichte kleinerer Stücke von wenigen Grammen bis auf $^1/_{1000}$ genau bestimmt werden konnte. Die für die Dichte im folgenden angegebenen Zahlen gelten für Zimmertemperatur von 17·5° bezogen auf Wasser von 4°. Besondere Einzelheiten mögen bei den betreffenden Legierungen Erwähnung finden.

1. Antimon-Zinklegierungen[1]).

$p = \%\, Zn$	d	v		v'	$v - v'$
0	6·672	0·1499	$v' = 0{\cdot}1499 + 0{\cdot}000305p$	0·1499	0
13·1	6·479	0·1544		0·1539	0·0005
20·0	0·415	0·1559		0·1560	— 0·0001
23·9	6·363	0·1572		0·1572	0
29·0	6·349	0·1575	$v' = 0{\cdot}1635 + 0{\cdot}000206p$	0·1575	0
30·9	6·368	0·1572		0·1571	0·0001
49·1	6·395	0·1533		0·1534	— 0·0001
74·8	6·754	0·1481		0·1481	0
81·8	6·843	0·1461			
90·0	6·933	0·1442			
95·2	7·036	0·1421			
100	7·087	0·1411			

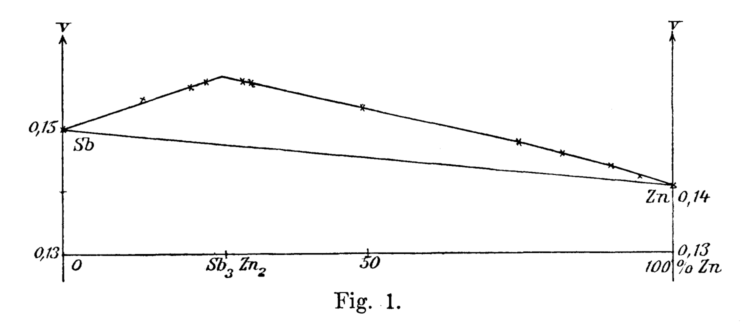


Fig. 1.

Die bei dieser Legierung auftretende Ausdehnung (0·0104 oder $^1|_{15}$ des Volumens) ist so erheblich, dass daraus mit Sicherheit auf die Existenz einer Verbindung geschlossen werden kann. Dazu ist die Unstetigkeitsstelle für $\frac{dv}{dp}$ bei 26·6 % *Zn* so ausgeprägt, dass sich daraus für die Zusammensetzung der Verbindung Sb_3Zn_2 mit 26·7 % *Zn* ergibt.

Herschkowitsch[2]), der durch die Untersuchung der elektrischen

[1]) Die spezifischen Gewichte dieser Legierungen sind schon von J. P. Cooke jun. (Pogg. Ann. **112**, 90. 1860) beobachtet. Seine Werte können aber hier nicht zum Vergleich herangezogen werden, da die benutzten Materialien, besonders das Antimon, wohl nicht rein genug waren, und auch für dessen Atomgewicht noch der Wert 129·03 zugrunde gelegt wurde.

[2]) Diese Zeitschr. **27**, 147 (1898).

Spannungen dieser Legierungen auch die Existenz einer Verbindung feststellte, fand den stärksten Potentialabfall zwischen 33·51 und 39·05 Mol-% Zink und schloss daraus auf die Verbindung Sb_2Zn (33·33 Mol-% Zn). Die Verbindung Sb_3Zn_2 (40 Mol-% Zn) liegt aber der andern Grenze des kritischen Intervalls fast ebenso nahe, so dass sich hieraus kaum ein Zweifel an der Zusammensetzung der Verbindung Sb_3Zn_2 ergibt.

Aber auch auf die Beobachtungen der Erstarrungspunkte dieser Legierungen nach H. Gautier[1]) muss hier hingewiesen werden. Wir finden dort ein Maximum der Kurve bei ungefähr 40 % Zn ($ZnSb$ oder Zn_4Sb_3) und die beiden eutektischen Legierungen bei 23 % Zn und 96·5 % Zn. Bestätigen diese Beobachtungen auch die Existenz einer Verbindung, so bleiben doch bezüglich ihrer Zusammensetzung trotz der scharfen Ecke der Volumenkurve noch Zweifel, die ihre weitere Begründung unten bei den Cu-Sb-Legierungen erhalten.

Die Verbindung besteht noch bei ziemlich starker Rotglut, was daraus zu schliessen ist, dass die Bestandteile Zink und Antimon dabei nicht verdampfen; es konnten nach dem Zusammenschmelzen und Erhitzen zur Rotglut nur ganz geringfügige Gewichtsverluste beobachtet werden. Das Zusammenschmelzen in den glasierten Porzellantiegeln hatte zur Folge, dass die Legierung fest an den Tiegeln haften blieb und ohne Verlust nicht loszutrennen war. Um dies zu vermeiden, wurden die Tiegel mit einer dünnen Schicht Gips ausgekleidet, und wenn auch dieser an der Legierung haften blieb, so konnte er doch leicht abgeschabt werden.

2. Kadmium-Antimonlegierungen.

p = % Sb	d	v		v'	$v - v'$
0	8·631	0·1159		0·1159	0
16·1	7·932	0·1261	$v' = 0{\cdot}1159 + 0{\cdot}000640p$	0·1262	— 0·0001
28·3	7·467	0·1339		0·1339	0
38·1	7·117	0·1405		0·1403	0·0002
41·7	7·014	0·1426		0·1426	0
50·0	6·940	0·1441		0·1441	0
59·3	6·871	0·1455	$v' = 0{\cdot}1383 + 0{\cdot}000116p$	0·1452	0·0003
79·0	6·792	0·1472		0·1475	— 0·0003
100	6·672	0·1499		0·1499	0

Die ungewöhnliche Volumenvermehrung beträgt 0·0130 oder 1/10 des Volumens. Die Ecke liegt bei 42·2% Sb; Sb_2Cd_3 erfordert 41·6% Sb.

[1]) Bulletin de la société d'encouragement 1896 (octobre) und Contribution à l'étude des alliages, S. 93. Paris 1901.

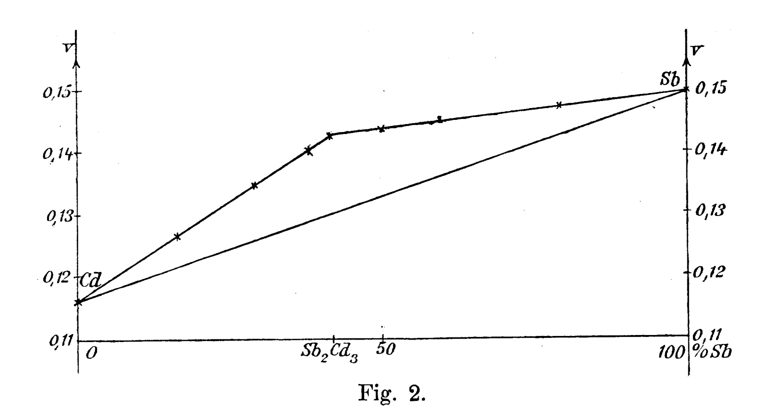


Fig. 2.

3. Silber-Antimonlegierungen.

$p = \%\ Sb$	d	v		v'	$v - v'$
0	10·49	0·0953	$v' = 0{\cdot}0953 + 0{\cdot}000315\,p$	0·0953	0
14·6	10·017	0·0998		0·0999	— 0·0001
25·4	9·682	0·1033		0·1033	0
30·5	9·356	0·1069	$v' = 0{\cdot}0881 + 0{\cdot}000618\,p$	0·1069	0
52·7	8·317	0·1202		0·1207	— 0·0005
78·8	7·317	0·1367		0·1368	— 0·0001
100	6·668	0·1499		0·1499	0

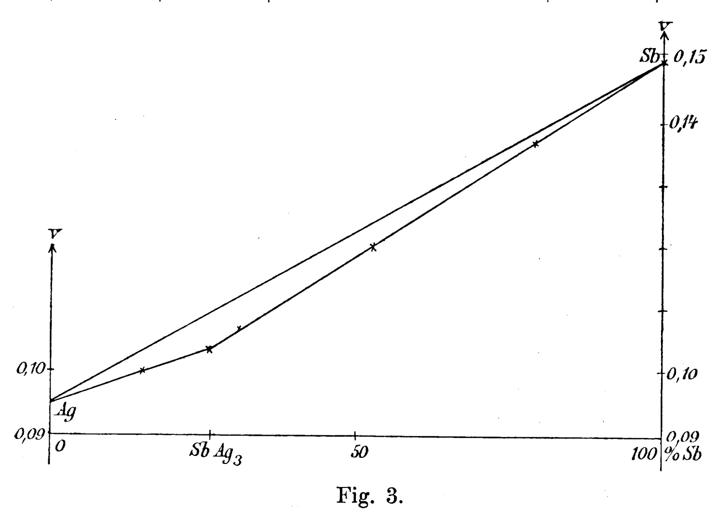


Fig. 3.

Die erhebliche Kontraktion an der Unstetigkeitsstelle für $\frac{dv}{dp}$ in der Nähe von $p = 25{\cdot}4\ \%$ Antimon beträgt 0·005 oder $^1/_{20}$ des Volumens. $SbAg_3$ erfordert 27 %.

Beim Zusammenschmelzen zeigten sich einige bemerkenswerte Er-

scheinungen. Wirft man auf das erhitzte, aber weder geschmolzene noch rotglühende Silber ein Stück Antimon, so schmilzt beides (vgl. Eis und Salz). Die geschmolzene Masse gab auch bei nur 14·6 % Antimon Dämpfe dieses Metalls von sich (im Gegensatze zu der Antimon-Zinklegierung). Daraus können wir schliessen, dass die Verbindung $SbAg_3$ sich erst bei ziemlich tiefer Temperatur kurz vor dem Erstarren bildet. Dies wird bestätigt durch die Kurve der Erstarrungspunkte nach Heycock und Neville[1]), welche kein Maximum zeigt, sondern nur zwei nach unten gerichtete Ecken: eine bei 45 % *Sb* und 486° für die eutektische Legierung, die andere bei 27 % *Sb* und 561° für die Verbindung $SbAg_3$.

Nach dieser Feststellung der Verbindung durch zwei verschiedene Methoden scheint es kaum zweifelhaft, dass dies auch die dem Mineral Antimonsilber (Diskrasit, Spiessglanzsilber) zugrunde liegende Verbindung ist. Seine Zusammensetzung schwankt zwischen $SbAg_2$ und $SbAg_6$. Da aber $SbAg_2$ die deutlichsten Kristalle bildet, so hielt man bisher diese für die zugrunde liegende Verbindung. Es ist aber klar, dass eine Verbindung um so besser kristallisiert, wenn sie sich aus einer Lösung mit niedrigerm Erstarrungspunkte ausscheiden kann; dies gilt hier von $SbAg_3$ aus der Lösung in *Sb*. Schliesslich erstarrt auch die überschüssige eutektische Lösung mit, die zum Teil von den Kristallen eingeschlossen wird und diesen den höhern *Sb*-Gehalt verleiht, als er nach der Formel $SbAg_3$ ihnen zukommt.

4. Kupfer-Antimonlegierungen.

$p = \% Sb$	d	v		v'	$v - v'$
0	8·862	0·1129[2])	Kaum veränderlich;		— 0·0005
9·0	8·786	0·1138	im Mittel: $v' = 0·1134$		0·0004
10·7	8·810	0·1135			0·0001
14·0	8·844	0·1131			— 0·0003
19·0	8·836	0·1132			— 0·0002
24·3	8·814	0·1135			0·0001
30·2	8·804	0·1136			0·0002
36·3	8·647	0·1156			
39·5	8·580	0·1166			
47·8	8·318	0·1202			
54·5	8·173	0·1224		0·1224	0
60·0	7·930	0·1261	$v' = 0·0895 + 0·000604p$	0·1257	0·0004
69·7	7·612	0·1314		0·1316	— 0·0002
84·1	7·118	0·1405		0·1403	0·0002
100	6·668	0·1499		0·1499	0

[1]) Phil. Trans. **189**, 52 (1897). [2]) Der in meiner frühern Arbeit (Diese Zeitschr. **38**, 299 und 301. 1901) angegebene Wert 0·1121 beruht auf einem Versehen.

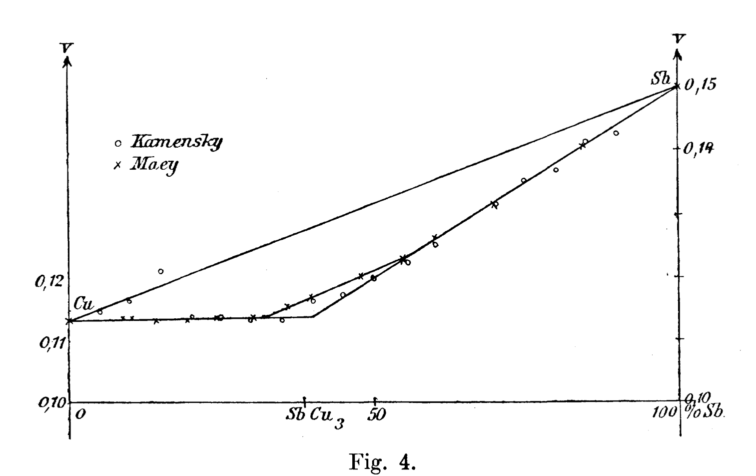


Fig. 4.

Die spezifischen Gewichte dieser Legierungen hat schon Kamensky[1]) beobachtet und aus ihrer graphischen Darstellung (der spezifischen Gewichte!) Schlüsse auf die Existenz von Verbindungen $SbCu_4$ und $SbCu_2$ gezogen. Da die daraus berechneten spezifischen Volumina aber einige unwahrscheinliche Werte zeigen, habe ich die spezifischen Gewichte von neuem bestimmt. In der graphischen Darstellung der spezifischen Volumina habe ich neben meinen Werten (×) auch die von Kamensky (o) eingetragen. Man ersieht daraus die meist gute Übereinstimmung; nur für die an Antimon armen Legierungen sind die Volumina nach Kamensky unwahrscheinlich gross. Vermutlich enthielten die untersuchten Stücke Hohlräume.

Der Linienzug für die Volumina zerfällt in drei wesentlich gerade Stücke; das erste reicht von 0 bis 31 % *Sb*, das zweite bis 55 % *Sb*, das dritte von da bis 100 % *Sb*. Dass diese Ecken auf Verbindungen deuten, ist wenig wahrscheinlich, besonders da das mittlere Stück nach dem Vergleich mit den Werten von Kamensky seiner Lage nach nicht ganz sicher zu sein scheint. Bringt man aber das erste und dritte gerade Stück zum Schnitt, so findet man diesen bei ca. 39 % *Sb*, während $SbCu_3$ 38·6 % *Sb* erfordert. Danach kann man wohl die Existenz dieser Verbindung vermuten, und wenn sich bei dieser Zusammensetzung keine Ecke der Volumenkurve findet, so kann dies dadurch erklärt werden, dass die Verbindung sich nicht rein ausbildet, sondern von 31 bis 55 % *Sb* zum Teil in ihre Atome dissociiert ist.

Die Annahme gerade dieser Verbindung wird unterstützt durch

---

[1]) Phil. Mag. (5) **17**, 270 (1884).

die Kurve der Erstarrungspunkte nach Le Chatelier[1]). Diese zeigt ausser zweier Minima bei 31 % *Sb* und 620°, sowie 75 % *Sb* und 485° (eutektische Legierungen) ein Maximum bei ca. 40 % *Sb* und 650°. Merkwürdigerweise halten sowohl Le Chatelier, wie auch Gautier und Charpy an der Annahme von $SbCu_2$ als Verbindung fest, da nach Matthiessen und auch Kamensky diese Legierung ein Maximum der Leitungsfähigkeit zeigt.

Auch die mikroskopische Untersuchung nach Charpy[2]) spricht dafür, dass wir die Verbindung in der Nachbarschaft von 35 % *Sb* zu suchen haben, da von den vier untersuchten Legierungen diese die am meisten einheitliche Struktur zeigt.

5. Silber-Zinklegierungen.

$p = \%\ Zn$	d	v		v'	$v - v'$
0	10·49	0·0953	$v' = 0{\cdot}0953 + 0{\cdot}000416p$	0·0953	0
45·3	8·744	0·1144		0·1141	0·0003
69·7	8·043	0·1243		0·1243	0
71·6	8·001	0·1250	$v' = 0{\cdot}0844 + 0{\cdot}000567p$	0·1250	0
85·1	7·575	0·1320		0·1327	— 0·0007
91·0	7·364	0·1358		0·1360	— 0·0003
93·9	7·302	0·1370		0·1376	— 0 0006
95·9	7·235	0·1382		0·1388	— 0·0006
100	7·087	0·1411		0·1411	0

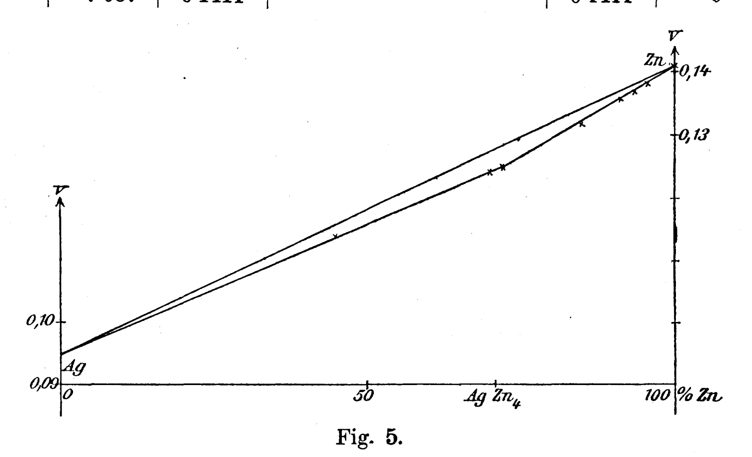


Fig. 5.

Die grösste Zusammenziehung an der Unstetigkeitsstelle für $\frac{dv}{dp}$

---

[1]) Bulletin de la Société d'encouragement 1895, 573. Leider war mir die Quelle nicht zugänglich; ich entnehme dieses einer graphischen Darstellung von Gautier: Bull. de la Soc. d'encouragement (5) **1**, (1896) und auch Contribution à l'étude des alliages, p. 99. Paris 1901.

[2]) Bull. de la Soc. d'encouragement (5) **2**, 384 (1897) oder Contribution p. 119.

bei $p = 72\,\%$ Zink beträgt 0·0030 oder $^1/_{42}$ des Volumens; $AgZn_4$ erfordert 70·8 % Zink. Dieselbe Verbindung hat sich schon aus den Beobachtungen des Potentialabfalls durch Herschkowitsch[1]) ergeben. Auch die Kurve der Erstarrungspunkte nach Heycock und Neville[2]) lässt zwischen den eutektischen Legierungen bei 96·5 % *Zn* (430°) und 26 % *Zn* (705°) eine Verbindung vermuten, deren Zusammensetzung sich aus dieser Kurve aber nicht ablesen lässt, da kein Maximum vorhanden ist. Der Erstarrungspunkt der Verbindung $AgZn_4$ ist danach 606°.

6. Silber-Kadmiumlegierungen.

$p = \%\,Cd$	d	v		v'	$v - v'$
0	10·49	0·0953		0·0953	0
16·7	10·12	0·0988		0·0976	0·0012
17·5	10·13	0·0987	$v = 0{\cdot}0953 + 0{\cdot}000135\,p$	0·0977	0·0010
22·0	10·09	0·0991		0·0983	0·0008
31·3	9·975	0·1003		0·0995	0·0008
39·1	9·940	0·1006		0·1006	0
48·0	9·781	0·1022		0·1018	0·0004
55·9	9·615	0·1040			
58·8	9·588	0·1043			
63·5	9·471	0·1056			
67·8	9·390	0·1065			
74·0	9·339	0·1071			
77·7	9·281	0·1077	$v' = 0{\cdot}0789 + 0{\cdot}000370\,p$	0·1076	0·0001
88·6	8·952	0·1117		0·1117	0
100	8·631	0·1159		0·1159	0

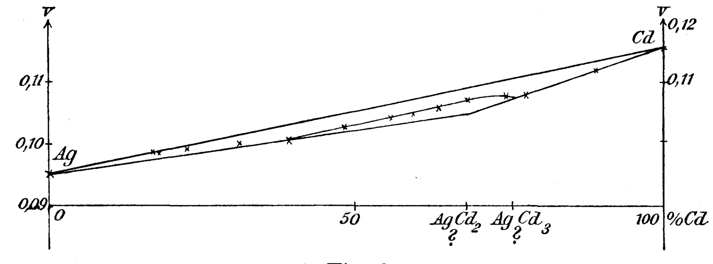


Fig. 6.

Auch bei diesen Legierungen verrät sich die Existenz von mindestens einer Verbindung durch Kontraktion. Über ihre Zusammensetzung können allerdings nur unsichere Vermutungen aufgestellt werden. Eine Ecke der Kurve lässt die Zusammensetzung $AgCd_3$ als möglich erscheinen. Dieselbe ist auch von Senderens[3]) bei der

[1]) Diese Zeitschr. **27**, 146 (1898). [2]) Journ. Chem. Soc. **71** (1897).
[3]) Bull de la Soc. chimique (3) **15**, **1241** (1896).

Fällung des Silbers aus einer Lösung von $AgSO_4$ durch Kadmium beobachtet. Nach längerer Zeit (fünf Monate) hatte das gefällte Metall die Zusammensetzung $AgCd_3$.

Die Kurve der Erstarrungspunkte nach Gautier[1]) aber lässt eher eine an Kadmium ärmere Verbindung vermuten, ohne ihre Zusammensetzung genauer zu verraten, und auch die Kurve der spezifischen Volumina lässt die Verbindung $AgCd_2$ vermuten, wenn man, wie bei den Cu-Sb-Legierungen, Dissociationen auch nach dem Erstarren annimmt; solche würden dann auch die einfachste Erklärung für die Abweichung der Volumenkurve zwischen 40 und 77 % Cd von den geraden benachbarten Ästen sein. Die geringere Abweichung unterhalb 40 % Cd ist dagegen durch Porosität der Stücke zu erklären. Sie mussten bei höhern Temperaturen zusammengeschmolzen werden, bei denen das Kadmium schon stark verdampft. Auch ihre Oberfläche zeigt unter der Lupe deutlich zahlreiche Poren.

7. Kupfer-Kadmiumlegierungen.

p = % Cd	d	v		v'	$v - v'$
0	8·862	0·1129	$v' = 0{\cdot}1129 - 0{\cdot}000023p$	0·1129	0
32·8	8·962	0·1116		0·1121	— 0·0005
36·0	8·971	0·1115		0·1121	— 0·0006
46·8	8·973	0 1115		0·1119	— 0·0004
64·0	9·009	0·1110		0·1114	— 0·0004
74·9	8·993	0·1112		0·1112	0
79·4	8·975	0·1114	$v' = 0{\cdot}0946 + 0{\cdot}000213p$	0·1115	— 0·0001
82·2	8·920	0·1121		0·1121	0
85·7	8·867	0·1128		0·1129	— 0·0001
92·1	8·768	0·1141		0·1140	0·0001
100	8·631	0·1159		0·1159	0

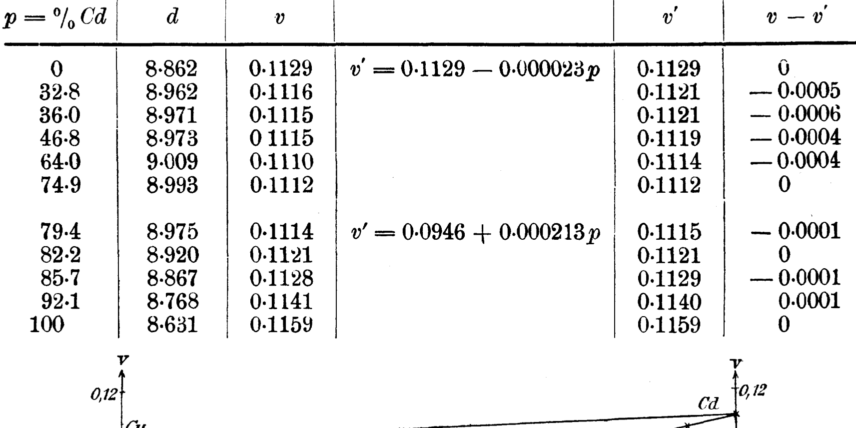


Fig. 7.

Die grösste Zusammenziehung an der Unstetigkeitsstelle für $\frac{dv}{dp}$ bei $p = 77{\cdot}5$ % Kadmium beträgt 0·004 oder 1/28 des Volumens. $CuCd_2$ erfordert 78 %. Diese Verbindung hat auch in bezug auf Glanz und Härte Ähnlichkeit mit $CuZn_2$, einer Verbindung, die neuerdings auch

[1]) Bull. de la Soc. d'encouragement octobre 1896 und Contribution p. 115.

durch die Bestimmung der Verbindungswärme[1]) nachgewiesen worden ist. Auch die Versuche von Senderens[2]) lassen Verbindungen zwischen *Cu* und *Cd* vermuten, jedoch waren die beobachteten Fällungsprodukte je nach den Reaktionen von verschiedener Zusammensetzung und erreichten bei keiner den hohen Gehalt an Kadmium wie in der oben gefundenen Verbindung.

8. Silberamalgame.

$p = \%\,Ag$	d	v		v'	$v - v'$
0	13·552	0·07379			— 0·00001
0·13	13·552	0·07379			— 0·00001
1·0	13·558	0·07376	Fast unveränderlich;		— 0·0004
1·5	13·548	0·07381	im Mittel: $v' = 0{\cdot}07380$		0·00001
5·1	13·526	0·07393			0·00013
6·1	13·582	0·07363			— 0·00017
6·9	13·541	0·07385			0·00005
9·3	13·567	0·07371			— 0·00009
17·2	13·449	0·07436			0·00056
20·5	13·643	0·07330			— 0·00050
22·0	13·489	0·07414			0·00034
22·6	13·640	0·07331			— 0·00049
27·8	13·572	0·07368			— 0·00012
29·5	13·503	0·07406			0·00026
37·9	13·197	0·0758		0·0758	0
39·1	13·164	0·0760	$v' = 0{\cdot}0577 + 0{\cdot}000477\,p$	0·0763	— 0·0003
47·9	12·359	0·0809		0·0805	0·0004
48·4	12·267	0·0815		0·0808	0·0007
64·0	10·818	0·0924		0·0882	0·0042
94·0	9·751	0·1025		0·1025	0

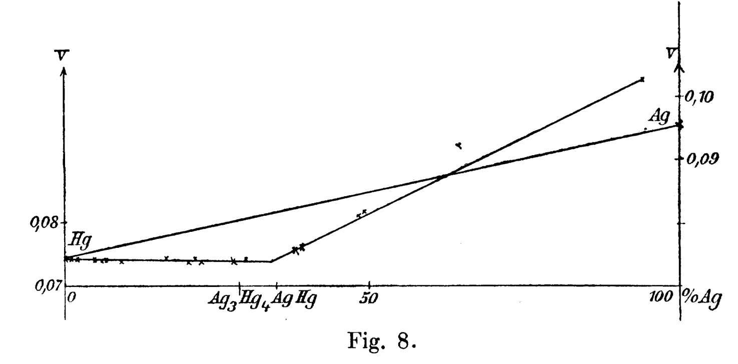


Fig. 8.

Die Herstellung der Silberamalgame durch Zusammenschmelzen der Bestandteile in gewünschtem Verhältnis war nicht möglich, da der Schmelzpunkt des Silbers weit über dem Siedepunkt des Quecksilbers liegt, und auch das feste Amalgam im Quecksilber nur eine geringe

[1]) T. J. Baker, Diese Zeitschr. **38**, 630 (1901).

[2]) Bull. de la société chimique (3) **15**, 1241 (1896).

Löslichkeit besitzt. Das Silber wurde daher in erwärmtem Quecksilber aufgelöst und das flüssige Amalgam dann abgegossen. Beim Erkalten schied sich festes Amalgam ab, von dem das anhaftende flüssige Amalgam abgepresst wurde. Bei 17·5° enthielt letzteres nur 0·13 % Silber. Der Silbergehalt aller Amalgame wurde durch Abdampfen des Quecksilbers bestimmt. Bis gegen 10 % Silber ist das Amalgam breiig, darüber wird es fest. Um aus diesem weiteres Quecksilber abzupressen, bediente ich mich einer kleinen eisernen Presse, bestehend aus einem Hohlzylinder mit dicht schliessendem, aber herausziehbarem Boden und Kolben; dieser wurde mit einer Schraubenpresse hineingetrieben, dann trat flüssiges Amalgam in feinen Tröpfchen zwischen Zylinder und Kolben aus. Auf diese Weise gelang es, den Gehalt an Quecksilber bis auf 77·5 % herabzudrücken. Weiteres Abpressen von Quecksilber gelang erst beim Erwärmen der Presse und des Amalgams, so z. B. bei einer Erwärmung bis auf ca. 100° bis auf 70 % Quecksilber, und bei höherer Erwärmung bis zu 61 % Quecksilber. Alle an Quecksilber noch ärmern Amalgame wurden durch Abdampfen desselben erhalten und durch nachträgliches Pressen und Hämmern aus ihrem porösen in einen dichtern Zustand versetzt. Dies scheint, wie ein Blick auf die graphische Darstellung der spezifischen Volumina zeigt, nur unvollkommen gelungen zu sein. Worauf es aber hier ankommt, ist die Aufdeckung des Knicks in der Volumenkurve, und dieser zeigt sich deutlich, auch wenn der Verlauf des zweiten Teiles seiner Richtung nach nicht ganz sicher ist.

Die Grösse der hier vorhandenen Zusammenziehung von 0·007 oder $^1/_{10}$ des Volumens lässt mit Sicherheit auf das Vorhandensein einer Verbindung schliessen. Die Unstetigkeitsstelle von $\frac{dv}{dp}$ finden wir bei ca. 34 % Silber. $AgHg$ würde 35 % erfordern.

Die sich hier verratende Verbindung ist wohl dieselbe, um welche es sich auch in den Untersuchungen von Ogg[1]) handelt; dieser hat freilich für sie aus zwei verschiedenen Methoden auf die Zusammensetzung Ag_3Hg_4 geschlossen. Dazu ist aber zu bemerken, dass bei seiner Methode der relativen Dampfdrucke der Amalgame und des reinen Quecksilbers das Amalgam $AgHg$ durch einen schroffen Anstieg der Druckkurve ausgezeichnet ist, Ag_3Hg_4 dagegen nur durch einen sehr geringen. Dieser ist vielleicht schon durch die Annäherung an $AgHg$ mitbedingt, da nach eingetretener Verdampfung von Hg im Amalgam Ag_3Hg_4 in den Oberflächenschichten $AgHg$ schon vorherrscht, und

[1]) Diese Zeitschr. **22**, 536 (1897).

eine Durchmischung infolge der trägen Diffusion und gleichen spezifischen Schwere von $AgHg$ und Hg nur langsam von statten geht.

Die zweite Methode, welche in der Herstellung festen Amalgams aus feinem Silberpulver durch Absorption von Quecksilberdampf bei 60° besteht, ergab als Endprodukt durchschnittlich $Ag_3Hg_{3\cdot9}$, woraus Ogg auf Ag_3Hg_4 schliesst, während ich umgekehrt das Auftreten von etwas überschüssigem Quecksilber, dessen Menge von dem angewandten Druck und der Temperatur abhängig ist, durchaus für wahrscheinlich halte.

9. Zinkamalgame.

$p = \%\ Zn$	d	v		v'	$v - v'$
0	13·552	0·07379	$v' = 0{\cdot}07379 + 0{\cdot}00048p$		0
1·26	13·443	0·07439	(flüssig)		0
1·68	13·405	0·07460			0
1·99	13·371	0·07479	$v' = 0{\cdot}07328 + 0{\cdot}000760p$	0·07479	0
5·24	12·939	0·07728	(teils flüssig, teils fest)	0·07426	0·00002
7·34	12·681	0·07886		0·07886	0
9·77	12·434	0·08043	$v' = 0{\cdot}0742 + 0{\cdot}000634p$	0·0804	0
11·56	12·327	0·08112	(fest mit Spuren flüssigen	0·0816	— 0·0005
21·70	11·394	0·08777	Amalgams)	0·0880	— 0·0002
39·47	10·075	0·09926		0·0993	0
48·6	9·453	0·1058	$v' = 0{\cdot}0719 + 0{\cdot}000692p$	0·1055	0·0003
61·2	8·756	0·1142	(fest)	0·1143	— 0·0001
75·9	8·011	0·1248		0·1244	0·0004
100	7·087	0·1411		0·1411	0

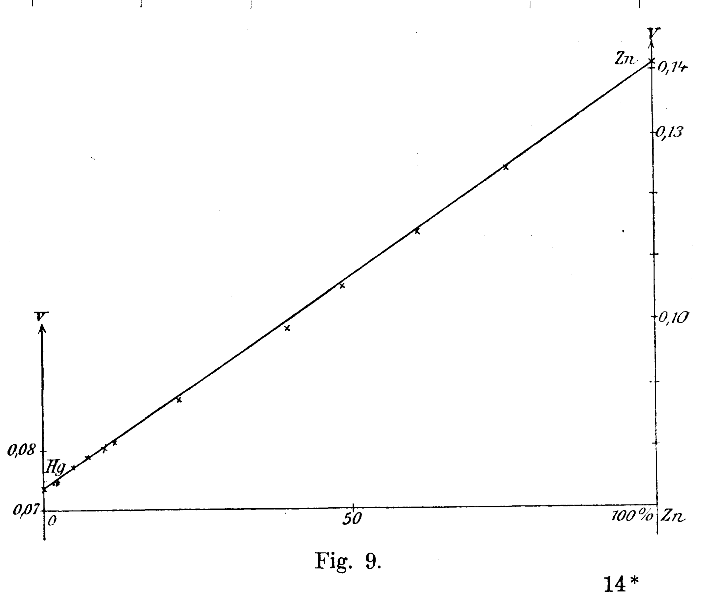


Fig. 9.

Die Zinkamalgame sind neuerdings von Puschin[1]) auf das Vorhandensein von Verbindungen untersucht worden. Weder die Kurve der Erstarrungspunkte, noch die des Potentialabfalles lassen solche vermuten. Er kommt zu dem Schluss, dass diese Amalgame im festen Zustande mechanische Gemenge sind.

Auch der Verlauf der spezifischen Volumina lässt keinen Schluss auf Verbindungen zu; die grösste Zusammenziehung bei 39·5 % Zink beträgt nur 0·0011 oder $^1/_{100}$ des Volumens. Da diese aber gerade bei der Zusammensetzung Zn_2Hg liegt, anderseits auch Schüz[2]) aus den Abkühlungskurven der Zinkamalgame bis unter — 40° diese Verbindung vermutet hat, so schien es mir doch wünschenswert, die Frage nach der Existenz dieser Verbindung von neuem zu prüfen, da man aus dem Mangel an Merkmalen bei den genannten Methoden nicht mit Sicherheit auf das Fehlen von Verbindungen schliessen kann. Diese Prüfung geschah durch Feststellung der Saigerung mittels des spezifischen Gewichts. Ein geschmolzenes Amalgam von der Zusammensetzung Zn_2Hg goss ich in ein ca. 4 cm langes Röhrchen, welches im Paraffinbade über den Erstarrungspunkt des Amalgams erhitzt war, um es dort recht langsam erstarren zu lassen. Dann zerschnitt ich die kleine Stange in vier Stücke, deren spezifische Gewichte bestimmt wurden. Es zeigte sich, dass eine Saigerung stattgefunden; die Dichte der Stücke nahm nach unten stetig zu; die Differenz der Dichten des obersten und untersten Stückes betrug $^3/_{100}$ und war noch grösser als bei einem andern Versuch mit einem 30 %igen Zinkamalgam. Eine derartige Saigerung lässt sich auch aus der Bemerkung von Puschin folgern, dass das Amalgam Zn_2Hg bei 285° zu erstarren beginnt, aber erst unter 200° vollständig erstarrt.

10. Kadmiumamalgame.

Die spezifischen Gewichte der Kadmiumamalgame sind schon von Kopp[3]), Schumann[4]) und Bachmetjeff[5]) beobachtet. Nur die von letzterm angegebenen Werte sind hier als die besten und zahlreichsten zum Vergleiche herangezogen, und zwar sind die aus seinen beiden Beobachtungsreihen für 15 und 25° interpolierten Werte für 17·5° in die Figur durch ∘-Punkte neben meinen Beobachtungen (×) eingetragen. Aber der von Bachmetjeff angestellte Vergleich zwischen beobachteten

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **36**, 211 (1903).
[2]) Wied. Ann. **46**, 177 (1892).
[3]) Lieb. Ann. **40**, 184 (1841). [4]) Wied. Ann. **43**, 118 (1891).
[5]) Journ. der russ. physik.-chem. Ges. **26**, 265 (1894).

und berechneten Werten musste ein ganz falsches Bild von den stattfindenden Volumenänderungen geben, da die Berechnung nach der Formel $d = \frac{ad_1 + bd_2}{a + b}$ (!) geschah, worin a und b die Gewichte des benutzten Quecksilbers und Kadmiums und d_1 und d_2 die spezifischen Gewichte dieser Elemente sind, während die richtige Formel $\frac{1}{d} = \frac{\frac{a}{d_1} + \frac{b}{d_2}}{a + b}$ ist.

Dieses ganz verkehrte Verfahren veranlasste mich, auch die Beobachtungen für 17·5° nachzuprüfen. Sie finden aber fast durchweg eine gute Bestätigung.

$p = \%$ *Cd*	d	v		v'	$v - v'$
0	13·552	0·07379	$v' = 0{\cdot}07379 + 0{\cdot}000335\,p$	0·07379	0
2·3	13·414	0·07455	(flüssig)	0·07456	— 0·00001
4·1	13·304	0·07517		0·07516	0·00001
5·0	13·271	0·07535	$v' = 0{\cdot}07460 + 0{\cdot}000173\,p$	0·07546	— 0·00011
9·0	13·129	0·07616	(teils flüssig, teils fest)	0·07616	0
11·9	13·031	0·07674		0·07666	0·00008
15·7	12·933	0·07732		0·07732	0
18·3	12·733	0·07853	$v' = 0{\cdot}0702 + 0{\cdot}000457\,p$	0·0786	— 0·0001
21·9	12·502	0·07999	(fest; nur das erste mit	0·0802	— 0·0002
35·9	11·581	0·08635	Spuren flüssigen Amalgams)	0·0866	— 0·0002
52·8	10·594	0·09439		0·0943	0·0001
80·0	9·403	0·1064		0·1068	— 0·0004
100	8·631	0·1159		0·1159	0

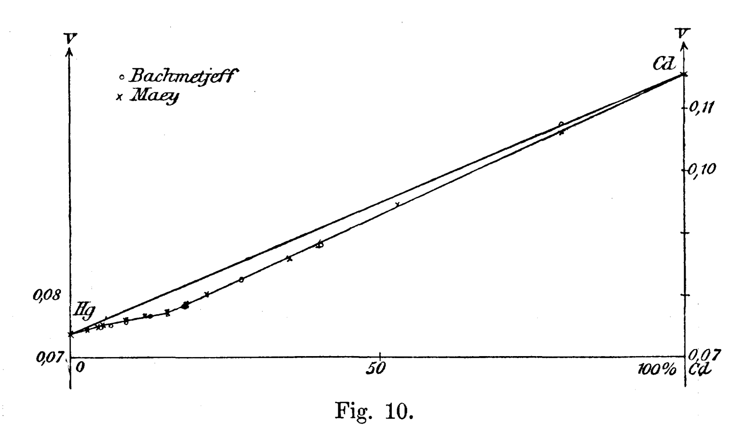


Fig. 10.

Die grösste Zusammenziehung bei 15·7 % *Cd* beträgt 0·0031 oder $^1/_{25}$ des Volumens und würde im Verein mit der deutlichen Änderung von $\frac{dv}{dp}$ an dieser Stelle eine Verbindung vermuten lassen. Dass aber die Legierung mit 15·7 % Kadmium keine Verbindung ist, folgt daraus,

dass diese und auch noch eine solche mit 18·3 % eine deutliche Saigerung zeigte, indem die untern Teile flüssiges Amalgam waren. Eine Verbindung aber mit höherm Gehalt an Kadmium lässt die Volumenkurve auch nicht erkennen. Die Kurve der Erstarrungspunkte und des Potentialabfalles, beide von Bijl[1]) und Puschin[2]) aufgestellt und die mikroskopische Untersuchung der Kristallformen durch letztern machen zwar auch keine Verbindung wahrscheinlich, jedoch die Zusammensetzung Cd_2Hg verdächtig. Daher habe ich auch für diese wie bei Zn_2Hg die Saigerung durch Dichtebestimmungen geprüft und auch hier eine solche gefunden. Das oberste und unterste Stück eines Gusses zeigten in diesem Falle eine Differenz der Dichte von $^2/_{100}$, während sich bei einem Amalgam mit 40 % Kadmium eine Saigerung kaum bemerkbar machte. Solche Saigerungen aber kann man auch aus den Erstarrungspunktskurven nach Bijl vermuten, und ich muss mich daher dem Urteil von Bijl und Puschin anschliessen, dass unter den Kadmiumamalgamen sich keine Verbindungen, sondern nur isomorphe Mischungen vorfinden.

Um aber die Volumenänderungen bei diesen Amalgamen verstehen zu können, müssen wir berücksichtigen, dass wir es bei ihnen nicht mehr mit Mischungen des einen festen Metalls und des flüssigen Quecksilbers zu tun haben, sondern dass das Quecksilber in ihnen zum Teil im festen Zustand besteht und in diesem auch ein anderes Molekularvolumen hat.

Dass sich unter den drei folgenden Legierungen keine Verbindungen finden, ist schon durch frühere Beobachtungen anderer Eigenschaften sicher gestellt. Ich habe ihre spezifischen Volumina untersucht, um an ihnen zu prüfen, inwieweit sich diese aus der Mischungsformel ergeben. Diese zeigen in der Tat nur sehr geringe Abweichungen ($<$ 0·0005 oder $^1/_{200}$ des Volumens).

11. Kadmium-Zinklegierungen.

p = % Zn	d	v		v'	$v - v'$
0	8·631	0·1159	$v' = 0{\cdot}1159 + 0{\cdot}000244\,p$	0·1159	0
25·9	8·150	0·1227		0·1222	0·0005
46·9	7·824	0·1278		0·1273	0·0005
76·0	7·427	0·1347		0·1344	0·0003
100	7·127	0·1403		0·1403	0

Auch die vollständige Erstarrungspunktskurve dieser Legierungen nach Heycock und Neville[3]) lässt keinen Schluss auf Verbindungen

[1]) Diese Zeitschr. **41,** 641 (1902). [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **36,** 210 (1903).
[3]) Journ. Chem. Society **71,** 383 (1897).

zu. Sie lässt aber erkennen, dass Zink und Kadmium im flüssigen Zustande einander vollkommen lösen. Die eutektische Legierung enthält ca. 18·5 % Zink; ihr Schmelzpunkt ist 265°.

12. Wismut-Zinklegierungen.

$p = \% \, Zn$	d	v		v'	$v - v'$
0	9·809	0·1019	$v' = 0·1019 + 0·000384\,p$	0·1019	0
24·7	8·949	0·1117		0·1114	0·0003
51·2	8·203	0·1219		0·1216	0·0003
74·3	7·662	0·1305		0·1304	0·0001
100	7·127	0·1403		0·1403	0

Auch die Kurve des Potentialabfalles nach Herschkowitsch[1]) zeigt keine Verbindung an. Zink und Wismut lösen auch im geschmolzenen Zustande bei niedern Temperaturen einander nur teilweise; sie scheiden sich wie Wasser und Äther in zwei Legierungen, von denen die eine nach Matthiessen[2]) nur ca. 2·4 % Wismut, die andere nur 13·0 % Zink aufnimmt. Diese Verhältnisse und Werte werden im wesentlichen auch durch die vollständige Erstarrungspunktskurve nach Heycock und Neville[3]) bestätigt; wir entnehmen derselben ausserdem, dass die eutektische Legierung 3·2 % *Zn* enthält, und ihr Schmelzpunkt 254° ist. Erst über 800° lösen diese Metalle nach Spring und Romanoff[4]) einander vollständig.

13. Blei-Zinklegierungen.

$p = \% \, Zn$	d	v		v'	$v - v'$
0	11·329	0·0883	$v' = 0·0883 + 0·000520\,p$	0·0883	0
24·8	9·874	0·1013		0·1012	0·0001
42·5	9·041	0·1106		0·1104	0·0002
74·8	7·852	0·1274		0·1269	0·0005
100	7·127	0·1403		0·1403	0

Nach Spring und Romanoff lösen diese Metalle einander erst über 900° vollständig. Bei niedern Temperaturen scheiden sie sich in zwei Legierungen, von denen die eine nach Matthiessen in der Nähe der Erstarrung nur 1·6 % Zink, die andere nur 1·2 % *Pb* enthält.

---

[1]) Diese Zeitschr. **27,** 145 (1898).

[2]) Proc. Roy. Soc. London **11,** 430 (1861).

[3]) Journ. Chem. Soc. **71** (1897).

[4]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **13,** 29 (1897).

Nachträge

zu meiner vorigen Arbeit über diesen Gegenstand.

1. Ich habe dort nach den Angaben von Corty-Matthiessen über das spezifische Gewicht der Wismut-Bleilegierungen deren spezifische Volumina dargestellt. Leider waren jene nicht vollständig genug, um ein sicheres Urteil über eine etwa auftretende Verbindung zu gewinnen. Ich vermutete $BiPb$ oder Bi_2Pb_3. Ich habe nun jene Bestimmungen durch neue Beobachtungen ergänzt. Die gefundenen Werte sind folgende.

Wismut-Bleilegierungen.

$p = \% Pb$	d	v
23·9	10·297	0·09711
40·0	10·677	0·09366
45·9	10·796	0·09262
50·0	10·835	0·09230
52·0	10·868	0·09201
55·2	10·898	0·09176
59·8	10·981	0·09107
63·9	11·061	0·09040
70·1	11·154	0·08965
80·3	11·191	0·08936

Diese vereinigen sich mit den Werten von Corty zu folgendem Bilde:

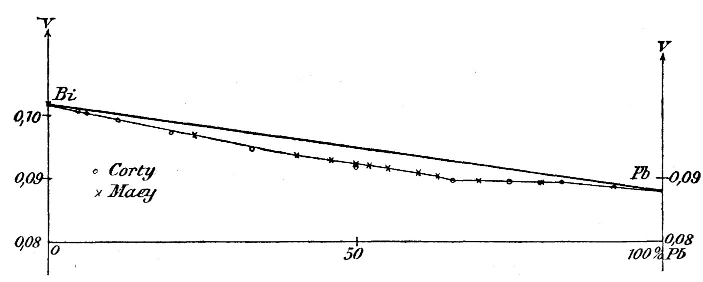


Fig. 11.

Wir finden also von 100—70 % Blei eine sehr gute Übereinstimmung mit den Werten von Corty, für die Legierungen von 66—50 % Blei aber erheblich grössere Werte, als wie man sie nach den aus den Cortyschen Werten gemachten Extrapolationen erwarten sollte, von 50 % Blei und darunter aber auch noch etwas, wenn auch wenig grössere Werte als die von Corty. Die Kontraktionen sind also geringer als damals angenommen wurde. Werden hiernach schon die von mir früher vermuteten Verbindungen höchst fraglich, so müssen wir sie nach den Untersuchungen von Shepherd[1]) ganz fallen lassen. Derselbe hat erstens

[1]) Journ. Phys. Chemistry **6**, 519 (1902).

durch Kristallisation die Abscheidung von Wismut mit 4% Blei in fester Lösung und von Blei mit 5% Wismut als feste Lösung nachgewiesen. Auch die Kurve des Potentialabfalles nach demselben[1]) und die der Erstarrungspunkte nach Kapp[2]) lassen Verbindungen nicht erkennen. Hier haben wir also die Volumenänderungen hauptsächlich Lösungen zuzuschreiben.

2. Nach dem Joule-Neumannschen Gesetze über die spezifische Wärme zusammengesetzter Stoffe lässt sich erwarten, dass die der Legierungen sich mit grosser Annäherung nach der Mischungsformel bestimmen lässt, wie dies von Regnault auch bestätigt ist. Verfeinerte Beobachtung hat aber auch hierin schon Abweichungen festgestellt. So hat Laborde[3]) die spezifische Wärme der Eisen-Antimonlegierungen auffallenderweise grösser gefunden als nach der Mischungsformel erwartet werden muss. Diese Abweichung steht in Zusammenhang mit der chemischen Verbindung der Elemente. Da nun unter den bisher meist untersuchten Legierungen sich nur wenige Verbindungen gefunden haben, so schien es mir von besonderm Interesse, die spezifischen Wärmen auch anderer Legierungen mit sicher gestellter Verbindung und erheblicher Kontraktion kennen zu lernen.

Auf meine Bitte sind nun im mathematisch-physikalischen Laboratorium der Universität zu Königsberg i. Pr. unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Volkmann die spezifischen Wärmen einiger Kupfer-Zinnlegierungen, deren spezifisches Volumen ich in meiner vorigen Arbeit mitgeteilt habe, von Herrn stud. phil. E. Tieffenbach mit dem Bunsenschen Eiskalorimeter und der Versuchsanordnung nach Schuller und Wartha im Winter 1901/02 sehr sorgfältig bestimmt worden. Die gefundenen Werte sind:

$p = \%\ Sn$	s beob.	s' ber.	$s' - s$
39·2	0·0739	0·079	0·005
42	0·0731	0·078	0·005
56	0·0715	0·073	0·0015
70·3	0·0653	0·067	0·002
78·4	0·0644	0·065	0·001

Die ziemlich gesetzmässige Abweichung der beobachteten Werte von den nach der Mischungsformel $s' = 0{\cdot}094 - 0{\cdot}00038\,p$ berechneten ist ein weiteres Merkmal für das Vorhandensein der Verbindung $SnCu_3$.

[1]) Journ. Phys. Chemistry **7**, 15 (1903).

[2]) Über vollständige Gefrierpunktskurven binärer Metalllegierungen. Dissert. Königsberg i./Pr. 1901.

[3]) Compt. rend. **123**, 227—228 (1896). — Journ. Phys. Chem. (3) **5**, 547—548.

Wir ersehen auch hieraus, dass die spezifischen Wärmen der Legierungen ähnliche Gesetze befolgen wie die spezifischen Volumina. Aber bei der viel grössern Schwierigkeit einer genauen Bestimmung dürften sie sich zur Aufsuchung von Verbindungen weniger gut eignen.

Zusammenfassung.

In meiner vorigen Abhandlung wiesen unter fünfundzwanzig untersuchten Legierungen nur sieben erhebliche Volumenänderungen auf, von denen vier mit Sicherheit auf auch sonst festgestellte Verbindungen hindeuten, drei dagegen nur solche vermuten liessen, von denen eine (*BiPb*) in dieser Arbeit als irrtümlich anerkannt ist. In dieser Arbeit habe ich schon unter dreizehn Legierungen acht Verbindungen feststellen können, wenn auch ihre Zusammensetzung in einzelnen Fällen noch zweifelhaft ist; diese sind:

	Frühere Beobachter:
Sb_3Zn_2	Herschkowitsch: Sb_2Zn
Sb_2Cd_3	
$SbAg_3$	Heycock und Neville
$SbCu_3$	Matthiessen, Le Chatelier: $SbCu_2$
$AgZn_4$	Herschkowitsch
$AgCd_2$ oder $AgCd_3$	Senderens: $AgCd_3$
$CuCd_2$	
$AgHg$	Ogg: Ag_3Hg_4.

Das allgemeine Ergebnis ist folgendes: Das spezifische Volumen der Legierungen, welche nur mechanische Gemenge sind, kann bis auf ca. 1 % genau nach der Mischungsformel berechnet werden. Treten Volumenänderungen auf, so sind diese hauptsächlich auf Verbindungen oder, wenn sie weniger erheblich sind, vielleicht auch allein auf Lösungen zurückzuführen.

Als den wichtigsten Erfolg dieser und meiner frühern Abhandlung würde ich es betrachten, wenn sie zu der Erkenntnis beigetragen haben, dass bei theoretischen Untersuchungen der Gemische nicht das spezifische Gewicht als additive Eigenschaft betrachtet werden darf, wie dies in so mancher Arbeit aus den letzten Jahren des vorigen Jahrhunderts noch geschehen ist, sondern dessen reziproker Wert, das spezifische Volumen.

Dass diese Erkenntnis sich Bahn bricht, das bezeugen auch die ausgezeichneten Untersuchungen Benedicks[1]) über das spezifische Volumen des Stahls.

[1]) Recherches physiques et physicochimiques sur l'acier au carbone. Upsala 1904.

Remscheid, Juli 1904.



Über die Verdampfung fester Körper bei gewöhnlicher Temperatur.

Von

C. Zenghelis.

Durch verschiedene Messungen ist nachgewiesen worden, dass die Körper bei ihrem Schmelzpunkt im festen und flüssigen Zustand immer denselben Dampfdruck besitzen. Die festen Körper behalten selbst unter dem Schmelzpunkt ihren eigenen Druck, nur mit dem Unterschied, dass die Dampfdruckkurve im festen Zustand unterhalb derjenigen desselben Körpers im flüssigen Zustand läuft, indem sie die letztere bei dem Schmelzpunkt plötzlich unter einem Winkel trifft[1]).

Infolgedessen muss man im allgemeinen annehmen, dass alle festen Körper einen gewissen Dampfdruck besitzen, welcher einen minimalen Wert hat. Dieser ist um so kleiner, je tiefer die Temperatur unter dem Schmelzpunkt liegt.

Die Bertrandsche Formel:

$$p = g\left(\frac{T-x}{T}\right)^{50} \quad {}^{2})$$

gibt sehr befriedigende Resultate für die Berechnung der Dampfdrucke der Flüssigkeiten. Diese Formel wird man auch auf den festen Zustand anwenden können, wenigstens für eine vom Schmelzpunkt nicht weit abliegende Temperatur. So würde man für den Dampfdruck des Schwefels z. B. bei 100° 0·00424 mm Quecksilbersäule und bei 15° 0·0000004519 mm finden.

Man kommt zu demselben Resultat, wenn man den Dampfdruck von gewissen untersuchten festen Körpern nachsieht, z. B. des Broms und des Jods, welche von Ramsay[3]), des Kampfers und des Naphtalins, welche von R. W. Allen[4]) untersucht worden sind.

Aus diesen Kurven sieht man, dass der Dampfdruck dieser Körper

---

[1]) Pogg. Ann. **103**, 206 (1856).

[2]) Compt. rend. **104**, 1568 (1887).

[3]) Philos. Trans. **1**, 17 (1884).

[4]) Journ. Chem. Soc. 1900, 400—416.

bei 80° etwa auf 8·5 mm Quecksilbersäule steigt, während er sich bei 0° wenig von Null entfernt. Man kann sich denken, wie klein und unsicher bestimmbar er bei gewöhnlicher Temperatur sein muss, wenn es sich um Körper handelt, welche bei einer hohen Temperatur schmelzen. In diesem Falle ist es selbstverständlich, dass die Messung des Dampfdruckes ebenso wenig durch eine Verminderung des Gewichtes des verdampfenden Körpers zu konstatieren ist, selbst in einem sehr grossen Zeitraum. In dem Fall aber, dass man diese Dämpfe durch einen andern Stoff absorbieren und auf diese Art den Körper, so zu sagen, zu einer kontinuierlichen Sublimation zwingen könnte, würde es gelingen, die Existenz einer solchen Verdampfung der festen Körper bei gewöhnlicher Temperatur nachzuweisen.

Zu diesem Zweck habe ich nach verschiedenen Versuchen das Silber in kristallisierter oder in Blattform benutzt, welches sich als das dazu geeignetste Mittel erwiesen hat. Die untersuchten Körper waren hauptsächlich sehr schwer schmelzbare Oxyde.

Ich habe auf folgende Weise gearbeitet. Auf dem Boden eines geschlossenen Gefässes, etwa eines Exsikkators, legte ich in ein Uhrglas eine dünne Schicht eines Oxyds und hing über dieselbe einige Silberblätter auf. Einige Wochen später konnte man regelmässig bemerken, dass die Blattspitzen mehr oder weniger angegriffen waren, was aus der goldigen Farbe, welche sie annahmen, zu erkennen war. Es bildete sich eine Legierung des Silbers mit dem Metall des Oxyds durch den Angriff der Oxyddämpfe.

Ich habe mich $2^1/_2$ Jahre lang mit dieser Frage beschäftigt, indem ich meine Experimente nach verschiedenen Richtungen änderte. Ich werde mich darauf beschränken, von denselben die erlangten Resultate anzuführen, ohne auf Einzelheiten einzugehen. Da ich bemerkt hatte, dass die Feuchtigkeit den Angriff erleichtert, setzte ich regelmässig auf den Boden des Gefässes eine kleine Kapsel mit Wasser. Die untersuchten Oxyde haben alle, ohne Ausnahme, das Silber durch ihre Dämpfe angegriffen.

Ich habe folgende Oxyde untersucht: CuO, ZnO, Fe_2O_3, Cr_2O_3, CrO_3. MnO_2, PbO, Pb_3O_4, PbO_2, CoO, Ur_3O_8, MoO_3, As_2O_3, Sb_2O_3.

Bei dem Kupferoxyd habe ich nach wenigen Wochen einen sehr leichten Angriff bemerkt, welcher im Laufe von vier bis fünf Monaten sich in eine goldähnliche Färbung der Blattspitzen umwandelte. Dasselbe Resultat erhielt ich auch mit Zinnoxyd. Bleioxyd griff schwächer, in kaum nachweisbarer Weise im Laufe einiger Wochen an; nach sechs Monaten hatte sich nur an den Blätterspitzen eine goldähnliche

Legierung gebildet. Mennige, und besonders Bleisuperoxyd, reagieren lebhafter. Bei Zinkoxyd bildete sich in derselben Weise anfangs eine mattschwarze Legierung, welche nach und nach eine goldähnliche Farbe annahm. Eisenoxyd gibt eine Legierung von rötlich goldener Farbe, von welcher die ersten Spuren schon im Laufe von zwei bis drei Wochen bemerkbar sind. Ich konnte selbst nach sechs Tagen unter denselben Bedingungen eine Färbung der Spitzen unterscheiden, welche in drei Wochen sehr ausgesprochen war. Ebenso lebhaft reagiert Uranoxyd und Chromoxyd. Mangansuperoxyd und Kobaltoxyd bilden ähnliche Legierungen in einigen Wochen, die Oxyde des Arsens und Antimons weniger schnell. Chromsäureanhydrid greift sehr schnell an, und das Silberblech wird ganz angefressen. Es sind immer die Spitzen, welche zuerst angegriffen werden, der übrige Teil erfordert eine viel längere Zeit dazu. Legt man aber die Silberblätter auf ein Metall- oder Papiernetz, einige Zentimeter über die Oberfläche des Oxyds statt sie zu hängen, so wird das ganze Blatt angegriffen. Silber zeigt sich auch empfindlich in Form von kleinen Kristallen. Ich nahm Zinkoxyd, welches durch direkte Verbrennung dargestellt war, und legte 5 cm darüber in ein Uhrglas kleine Silberkristalle und verwahrte alles gut verschlossen unter einer Glasglocke. Nach einem Monat waren die Kristalle teilweise geschwärzt, später nahmen sie nach und nach die goldähnliche Farbe an.

In den meisten Fällen wurde die Existenz des Metalls des verdampfenden Oxyds in der Legierung auch analytisch durch sehr empfindliche Reaktionen nachgewiesen. Auch quantitative Versuche wurden unternommen. So nahmen nur 0·0165 g Silberblätter, welche während 50 Tagen über Eisenoxyd gelegt worden waren, 0·000 07 g auf. Das Eisen wurde kolorimetrisch bestimmt. Fast dasselbe Resultat, in approximativer Weise, bekam ich mit Chromoxyd. Von Silberkristallen, welche während eines Jahres über Zinkoxyd gelegen hatten, welches durch Verbrennung von Zink dargestellt worden war, untersuchte ich die am stärksten angegriffenen und fand dabei 2·17 Zink auf 97·59 Silber.

Das Silber enthielt, selbstverständlich vor dem Versuch, keine Spur von den genannten Metallen.

Auch die Gewichtszunahme der Silberblätter, die 84 Tage lang dem Einflusse verschiedener Oxyde ausgesetzt waren, wurde bestimmt. Die gefundenen Zahlen sind folgende:

	Gewicht der Silberblätter über		
	Eisenoxyd	Zinkoxyd	Mennige
vor der Einwirkung	0·05370 g	0·1105 g	0·0463 g
nach „ „	0·05395	0·1112	0·0467



Die Verdampfung und der Angriff finden in den vorangehenden Fällen lebhafter und schneller statt bei Vorhandensein von Feuchtigkeit, unter vermindertem Druck und bei Vorhandensein eines reduzierenden Körpers, wie Wasserstoff oder Alkoholdampf.

Diese Tatsachen wurden durch viele vergleichbare qualitative Versuche unter den genannten und den gewöhnlichen Bedingungen konstatiert. Die Temperatur hat keinen bedeutenden Einfluss. Entsprechende Versuche während 25 Tagen in einem Trockenkasten bei 70° gemacht, zeigten keine bemerkbare Beschleunigung. Der Angriff ist nur wenig sichtbar, wenn man versäumt, für die Anwesenheit von Wasser im Versuchsgefäss zu sorgen.

Statt Silber nahm ich auch Nickelblech (zum Zinkoxyd und Kupferoxyd), Kupferblech (zum Zinkoxyd), Aluminiumblech (zum Kupferoxyd), Goldblätter (zum Zinkoxyd). Nach sechs Monaten war die Oberfläche derselben nicht im geringsten verändert, durch chemische Analyse zeigte sich eine Spur Zink bei den Goldblättern.

Statt mit Oxyden experimentierte ich auch mit einfachen Körpern und andern Metallverbindungen. Schwefel und Selen reagierten auf die Silberblätter stark und in wenigen Tagen (fünf), das Silber nahm wieder eine Goldfärbung an; bei dem Schwefel konnte man den Angriff schon nach 24 Stunden deutlich feststellen. Auch Blei und Kupfer zeigen nach drei Monaten einen leichten Angriff. Roter Phosphor greift ebenfalls die Silberblätter, indem letztere schon nach einer Woche matt und brüchig zu werden anfingen, an. Äusserst stark verdampfen manche Schwefelverbindungen, besonders hebe ich die des Zinnsulfids (Musivgold), des Arsen- und Antimonsulfids hervor. Beim erstern konnte ich nach 24 Stunden schon den Angriff bemerken, welcher in fünf Tagen sehr stark war. Das Silberblatt hatte anfangs eine rosagoldene, beim längern Exponieren eine purpurviolette und blaue Färbung. Beim Arsen- und Antimonsulfid war die Farbe dunkelblau und goldähnlich. Die Analyse der angegriffenen Silberblätter zeigte Spuren von Schwefel sowie der genannten Elemente. Ebensogut wie die Oxyde und noch lebhafter reagieren auch die Hydroxyde, von welchen $Fe(OH)_3$, $Cu(OH)_2$, $Cr(OH)_3$ untersucht wurden. Auch Carbonate und Halogenverbindungen zeigen dieselbe Erscheinung, welche bei Kupfercarbonat, bzw. Zinkchlorür und Bleijodid besonders stark hervortritt. Doch sind alle diese letztgenannten Experimente nur in letzter Zeit gemacht, und es wird über dieselben später ausführlicher berichtet werden

Die Verdampfung solcher bei hoher Temperatur schmelzender fester Körper ist auch auf anderm Wege konstatiert worden.



In einem Exsikkator legte ich auf den Boden wieder die Körper, deren Verdampfung ich zu konstatieren versuchte. Dicht darüber setzte ich ein Uhrglas, in welchem sich einige Kubikzentimeter einer Lösung befanden, die mit dem erstern Körper eine empfindliche Reaktion geben konnte. Das Ganze wurde gut verschlossen, feucht und ganz unberührt gelassen.

So hatte z. B. Kupfer, bzw. Kupferoxyd am Boden des Gefässes und im Uhrglas eine verdünnte 10%ige Lösung von Ferrocyankalium. In einigen Tagen bräunte sich die schwache Farbe derselben, und nach drei Wochen war sie schon braunrot geworden. Ähnliches bemerkte ich beim Uranoxyd-Ferrocyankalium.

Aus all diesen Versuchen geht hervor, 1. dass feste Körper, welche schwer schmelzbar und verdampfbar sind und hauptsächlich die Oxyde der Schwermetalle immer einen gewissen — obschon minimalen — Dampfdruck besitzen, selbst bei gewöhnlicher Temperatur; 2. dass die Dämpfe, welche daraus entweichen, das Silber in trockener Luft weniger angreifen als in feuchter, indem sich Legierungen bilden, welche im allgemeinen eine goldähnliche Farbe besitzen. Das Vorhandensein eines andern Körpers in der Legierung (O_2) ist nicht wahrscheinlich. Es ist also vielleicht anzunehmen, dass bei diesem äusserst verdünnten Zustand die Dämpfe sich in einer gewissen Dissociation befinden, wobei das Metall direkt auf das Silber wirkt.

Was die Feuchtigkeit anbetrifft, so kann man annehmen, dass sie die Reaktion beschleunigt, indem sie die Oxyde löst. Es gibt jedenfalls sehr viele Fälle, bei denen das Wasser durch einfache katalytische Wirkung die Reaktionen beschleunigt. Die Beschleunigung der Reaktion durch verminderten Druck ist eine ganz natürliche, da es sich ja um eine Verdampfung handelt.

Die langsame und kontinuierliche Verdampfung des Radiums, welche jetzt fast sicher konstatiert ist, und durch welche man die Emanation desselben und sein Vorhandensein in der Luft erklärt, würde also keine spezifische Eigenschaft des Radiums sein, vielmehr wird es eine allgemeine Eigenschaft der festen Körper sein, welche man beim Radium sehr leicht wegen seines wunderbaren Verhaltens, seiner Strahlung, nachweisen kann. Wenn man ähnlich empfindliche Reaktionen für den Nachweis aller Elemente auffinden könnte, so hätte man in der Luft die Spuren aller Elemente finden können. Ebenfalls ist es wahrscheinlich, dass die bei glühenden Metalldrähten vorgekommene und von Tomasina[1]) beobachtete Pyroradioaktivität durch Verdampfung klein-

[1]) Compt. rend. **138**, 1157—1159.

ster Metallteilchen bewirkt wird. Auch die Beobachtungen Wehnelts[1]) über den Austritt negativer Ionen aus verschiedenen Oxyden, deren Menge mit steigender Temperatur und sinkendem Druck zunimmt, sowie die von Blondlot[2]) beobachtete wägbare Emission von gewissen Metallen und Metallverbindungen sind auf die Verdampfung minimaler Mengen dieser Körper zurückzuführen. Einer solchen Erklärung liegen die Gedanken Berthelots über die Emanation und Strahlungen nicht weit[3]).

---

[1]) Wied. Ann. **14**, 425—467.
[2]) Compt. rend. **139**, 320—322.
[3]) Compt. rend. **138**, 1553—1555.

Athen, Chem. Laboratorium der technischen Hochschule.

Physikalisch-chemische Studien am Zinn. VI.

Von

Ernst Cohen und **E. Goldschmidt.**

(Mit 2 Figuren im Text.)

1. Das Chaos, welches in der chemischen Literatur herrschte in betreff der verschiedenen Modifikationen, in welchen dieses Element vorkommt, ist durch das Studium der enantiotropen Umwandlung:

$$\text{graues Zinn} \overset{20^\circ}{\rightleftarrows} \text{weisses Zinn}$$

auf bescheidenere Dimensionen zurückgeführt[1]).

Inzwischen blieb noch manches zu erforschen übrig, ehe die Rede sein konnte von einer Erklärung des Zusammenhangs einer Anzahl von Beobachtungen, welche in der ältern Literatur beschrieben sind. Diese Erklärung zu finden durch Ausfüllung der vorhandenen Lücken, ist der Zweck der nachstehend beschriebenen Untersuchung.

2. Ausser dem grauen Zinn sind in der ältern Literatur noch nachstehende Modifikationen des Zinns beschrieben:

a. rhombisches Zinn,
b. tetragonales Zinn,
c. zuvor geschmolzenes Zinn.

a. Rhombisches Zinn.

3. Diese Modifikation wurde zuerst von Trechmann[2]) eingehend kristallographisch untersucht.

Obwohl letzterer sein Material ausführlich beschrieben hatte, bestritt Rammelsberg[3]) die Existenz dieser Form mit den Worten: „Er hält sie für eine neue Form des Zinns und behauptet, sie beständen (die Kristalle) aus fast reinem Zinn. Allein ihr Verhalten in der Hitze vor

[1]) Ernst Cohen und C. van Eyk, Diese Zeitschr. **30**, 602 (1899). — Ernst Cohen, Diese Zeitschr. **33**, 57 (1900); **35**, 588 (1900); **36**, 513 (1901); **48**, 243 (1904).

[2]) The mineralogical Magazine and Journ. of the mineral. Soc. **3**, 186 (1880).

[3]) Berl. Akad. Berichte 1880, 225. — Handbuch der kristall.-physik. Chemie, S. 144. Leipzig 1881.

dem Lötrohr spricht dagegen und lässt der Vermutung Raum, dass sie eine Wolframlegierung seien."

Als nun von Foullon[1]) später (1881) ebenfalls rhombisches Zinn erhielt, und zwar aus geschmolzenem Zinn, in welchem Spuren von Eisen, Kupfer und Kohlenstoff nachgewiesen waren, liess er dieses Material zwecks Entkräftung der Rammelsbergschen Auffassung nochmals von Cobenzl untersuchen, welcher sich speziell mit dem Studium von Wolframverbindungen befasst hatte. Bei dieser Untersuchung stellte sich heraus, dass das rhombische Zinn von v. Foullon fast reines Zinn war, in welchem sich auch nicht Spuren von Wolfram nachweisen liessen. Die Existenz des rhombischen Zinns ist hiermit also als sichergestellt zu betrachten[2]).

Das spezifische Gewicht ist nach Trechmann 6·525—6·557 bei 15·8°, wahrscheinlich um ein geringes höher, da sich in dem Trechmannschen Material 1·1% Eisen, sowie Spuren von Schwefel, Arsen und Kobalt vorfanden.

b. Tetragonales Zinn.

Diese Modifikation wurde zum ersten Male beschrieben von Miller[3]) (1843): „if however a feeble galvanic current, produced by one of Daniell's constant cells weekly charged, be transmitted through a solution of tin in hydrochloric acid, kept nearly saturated by suspending in the solution, a piece of metallic tin connected with the copper element of the cell, in the course of four or five days very perfect crystals may be obtained."

Bei kristallographischer Untersuchung stellte sich heraus, dass die in dieser Weise gebildeten Kristalle tetragonal sind.

Dass dieselben sich indes auch unter andern Verhältnissen bilden können, geht aus v. Foullons Mitteilung[4]) hervor, welcher fand, dass sich aus einer reinen Banca-Zinnschmelze tetragonale Kristalle gebildet hatten. Auch Präparate, welche v. Foullon von Schuchardt und Swaty erhalten hatte, und welche sich aus einer Zinnschmelze abgesetzt hatten, erwiesen sich als tetragonale Kristalle aus reinem

[1]) Verhandl. der k. k. geologischen Reichsanstalt 1881, 237. — Jahrbuch der k. k. geologischen Reichsanstalt 1884, 367.

[2]) Vergl. auch Behrens, Das mikroskopische Gefüge der Metalle und Legierungen, S. 51. Hamburg und Leipzig 1884. Behrens scheint v. Foullons Arbeiten nicht zu kennen. Er erwähnt dieselben nicht. Vergl. auch Puschin, Zeitschrift f. anorg. Chemie **36,** 201 (1903), welcher eine hexagonale Form annimmt.

[3]) Phil. Mag. (3) **22,** 263 (1843).

[4]) Loc. cit.



Zinn. Rammelsberg[1]) berichtete ebenfalls über die Darstellung dieser Modifikation auf elektrolytischem Wege und ist ebenfalls der Meinung, dass es sich hier um eine spezielle Modifikation des Zinns handelt. Für unsere fernern Betrachtungen ist es von Wichtigkeit, hier eine Übersicht zu geben von den Werten, welche verschiedene Autoren für das spezifische Gewicht des tetragonalen Zinns gefunden haben.

Spezifisches Gewicht des tetragonalen Zinns.

Miller	7·175	bei 10·5°
Trechmann	7·136	„ 15·8°
Rammelsberg	6·839	
„	6·850	
„	6·930	
„	6·947	
„	6·973	
„	6·984	
„	6·988	
„	6·998	
„	7·090	
„	7·090	
Mittel	6·969	bei 16·0°.
Pohl	7·196	bei 16·5°

(Material von v. Foullon benutzt.)

c. Zuvor geschmolzenes Zinn.

Rammelsberg fand, dass dem zuvor geschmolzenen Zinn ein anderes spezifisches Gewicht zukommt als das der oben genannten Modifikationen, und schloss daraus, dass es sich hier um eine spezielle Modifikationen des Zinns handelt, welcher er den Namen „zuvor geschmolzenes Zinn“ beilegt.

Das in dieser Richtung von Rammelsberg untersuchte Material stammte aus grauem Zinn, sowie aus Zinn, welches auf elektrolytischem Wege dargestellt worden war. Nachstehende kleine Tabelle enthält Rammelsbergs Bestimmungen des spezifischen Gewichts.

Tabelle 1.

	Spez. Gewicht	Temperatur
1. Erwärmung von grauem Zinn auf 100° (Banca-Zinn von Petri[2]))	7·23	16·0
2. Schmelzung von elektrolytischem Zinn	7·243 7·306 7·260 7·309	16·0

[1]) Loc. cit.

[2]) Wied. Ann. 2, 304 (1877).

Miller[1]) fand das spezifische Gewicht des geschmolzenen Elektrolytzinns zu 7·290 (10·5°).

4. Aus dem oben Mitgeteilten ergibt sich zur Genüge, wie sehr es an der Zeit ist, das vorhandene Material kritisch zu betrachten und zu versuchen, das Ganze unter einheitlichen Gesichtspunkt zu bringen. Es wird sich zeigen, dass dieses tatsächlich möglich ist.

5. In erster Linie erschien es uns notwendig, das spezifische Gewicht des gewöhnlichen (weissen) Zinns, nachdem es zuvor geschmolzen worden war, zu bestimmen.

Im allgemeinen trifft man in der physikalischen, sowie auch in der physikalisch-chemischen Literatur sehr weit auseinandergehende Angaben für das spezifische Gewicht des nämlichen Stoffs[2]).

Beschränken wir uns hier auf die Metalle, so steht man erstens häufig Angaben gegenüber, in welchen die Temperatur nicht berücksichtigt worden ist. Diese wollen wir ganz ausser Betracht lassen. Aber auch in denjenigen Fällen, wo die Temperatur Berücksichtigung gefunden hat, gehen die gefundenen Werte oft sehr weit auseinander.

Öfters liess sich dieses dadurch erklären, dass auf die Reindarstellung des betreffenden Materials nicht die nötige Sorgfalt verwendet worden ist. Wenn sich nachweisen lässt, dass dieses tatsächlich der Fall war, so müssen natürlicherweise die betreffenden Zahlen ausgeschaltet werden.

So hat z. B. Matthiessen[3]) „käufliches“ Zinn mit Salpetersäure behandelt und das entstandene Oxyd mittels Kohle reduziert. Später ist indes bekannt geworden, dass sich in dieser Weise kein reines Zinn darstellen lässt, da die etwa vorhandenen fremden Metalle, wie Kupfer, Blei usw. in dem Oxyd eingeschlossen bleiben. Überlegt man nun, dass die Gegenwart von etwa 0·1 % Blei bereits eine Erhöhung des spezifischen Gewichts um eine Einheit der zweiten Dezimale hervorruft, so ergibt sich hieraus schon die Notwendigkeit, ganz besondere Fürsorgen zu treffen.

Ausserdem aber ist meistens in dem Zinn des Handels (auch in dem sogen. Stannum purissimum) eine geringe Menge Zinnoxydul vorhanden; dieses drückt das spezifische Gewicht herunter.

Die nachstehenden Versuche belegen das zuletzt Gesagte: Reines Zinn (von Merck), in welchem fremde Metalle nicht nachgewiesen

[1]) Loc. cit.

[2]) Siehe auch Retgers, Diese Zeitschr. **3**, 289 (1889); **4**, 189 (1889).

[3]) Pogg. Ann. **110**, 21 (1860).



werden konnten, wurde zu Spänen gedreht. Mittels des sogleich zu beschreibenden Pyknometers wurde das spezifische Gewicht bei 15·0° zu 7·242 bestimmt. Sodann wurde das Metall in einem Rohr aus schwerschmelzbarem Jenaglase zum Schmelzen erhitzt, während ein Strom von reinem, scharf getrocknetem Wasserstoff durch das Rohr geleitet wurde (der Wasserstoff, aus reinstem Zink und reinster Schwefelsäure unter Zusatz von Platinchlorid bereitet, ging durch Kaliumpermanganatlösung, alkalischer Pyrogallollösung, Bleiacetatlösung, Schwefelsäure). Es entwich Wasser aus dem Jenarohr, und das spezifische Gewicht hatte sich auf 7·254 bei 15° erhöht[1]).

In der Literatur wird nun weiter angegeben, dass das spezifische Gewicht der Metalle bei bestimmter Temperatur von der Vorgeschichte des Materials abhängt, d. h. dass es ein anderes ist, je nachdem das Metall gewalzt, gehämmert, gezogen oder geschmolzen worden ist.

Dieses ist nun nach Springs[2]) Versuchen keineswegs allgemein der Fall. Wohl werden unter grossem Druck (z. B. 20·000 Atm., wie in Springs Versuchen) kleine Höhlungen und Risse in der Metallmasse ausgefüllt, und es tritt infolgedessen eine äusserst geringe Zunahme des spezifischen Gewichts ein, doch sind diese Interstitien einmal gefüllt, so ändert sich das Volumengewicht bei weiterer Druckanwendung im allgemeinen nicht[3]).

Aus irgend einem der oben angeführten Gründe müssen wir folgende Werte für das spezifische Gewicht des Zinns, wie dieselben in der Literatur vorkommen, ausser Betracht lassen: 7·291 (Brisson); 7·2911 (Kupffer); 7·2905 (Karsten); 7·239 und 7·393 (St. Claire Deville); 7·294 bei 12·8° (Matthiessen); 7·267 bei 0° (Quincke); 7·306 bei 0° (Vicentini und Omodei); 7·25 (E. Wiedemann); 7·296 bei 11·0° (Spring).

Grosses Zutrauen erweckt der von W. Jäger und H. Diesselhorst in der physikalisch-chemischen Reichsanstalt auf 7·28 bei 18° ermittelte Wert. Diese Forscher haben ihr gegossenes Material auf seine Reinheit (< 0·03% Blei) untersucht und das spezifische Gewicht so-

---

[1]) Bei Wiederholung steigt das spezifische Gewicht wiederum, bis ein Endwert erreicht wird. Siehe weiter unten.

[2]) Bull. de l'Acad. de Belgique (3) **6**, 507 (1883).

[3]) Während der Pressung findet Volumenabnahme statt, aber sobald der Druck aufhört, nimmt das Metall sein ursprüngliches Volumen wieder ein. Nach den neuesten Untersuchungen von Spring, Bull. de l'Acad. de Belgique 1903, Nr. 12, 1066, soll beim Zinn eine Abnahme des spezifischen Gewichts eintreten, indes scheinen uns die mitgeteilten Versuche doch nicht ganz bindend. Vergl. auch Kahlbaum, Roth und Siedler, Zeitschr. f. anorg. Chemie **29**, 177 (1902).

wohl aus den Dimensionen des benutzten Stabes (27·0 cm lang, 2·552 qcm Querschnitt, 501·52 g Gewicht), wie durch hydrostatische Wägung bestimmt[1]).

Auch wir haben eine Bestimmung des spezifischen Gewichts von reinem Zinn ausgeführt, und zwar mittels des weiter unten beschriebenen Pyknometers.

Unser Ausgangsmaterial war „Stannum purissimum“ von Merck; in 30 g desselben liess sich eine sehr geringe Spur Blei nachweisen. Ein grösseres Quantum desselben wurde im Glasrohr geschmolzen, nach Überleitung von Luft im Wasserstoffstrom reduziert, wie oben beschrieben worden ist.

Wir fanden das spezifische Gewicht bei 15·0° zu 7·288. Nach wiederholter Oxydation und Reduktion wurde gefunden: 7·286 bei 15°, im Mittel 7·287 bei 15°.

6. v. Foullon hat bei der Untersuchung von tetragonalem Zinn, welches sich aus geschmolzenem Zinn gebildet hatte, darauf hingewiesen, dass in dem unter diesen Verhältnissen kristallisierten Zinn kugelförmige Hohlräume vorkommen, welche mit Luft gefüllt sind und somit auf das gefundene spezifische Gewicht des Metalls grossen Einfluss haben können. In dieser Art erklärt er die grossen Unterschiede, welche von Miller, Trechmann, Rammelsberg und Pohl für das spezifische Gewicht dieser Modifikation gefunden worden sind. Dabei vergisst v. Foullon aber, dass das von Miller und Rammelsberg untersuchte tetragonale Zinn auf elektrolytischem Wege hergestellt worden war, während das Zinn von Trechmann, Pohl und ihm selbst aus dem Schmelzfluss erhalten wurde.

Es lag nun, wie wir meinten, auf der Hand, zu untersuchen, inwiefern das niedrige und sehr veränderliche spezifische Gewicht des Elektrolytzinns auf die Gegenwart von Einschlüssen von Zinnchlorür, bzw. Salzsäure zurückzuführen wäre. Bekanntlich werden in vielen Fällen bei galvanostegischer Fällung die Bestandteile des benutzten Elektrolyten in grösserm oder geringerm Betrage eingeschlossen, und es lassen sich solche Einschlüsse erst durch Erhitzung des Metalls bis nahe zum Schmelzpunkte vertreiben. Ein sehr instruktives Beispiel ist der Einschluss von Silbernitratlösung in dem Silber beim Silbercoulometer, welcher zuerst von Lord Rayleigh und Mrs. Sidgwick beobachtet wurde[2]). Es wurde nun eine salzsäurehaltige Lösung von

[1]) Abhandl. der physik.-techn. Reichsanstalt **3**, 266 (1900).

[2]) Phil. Trans. Roy. Soc. **175**, 411 (1884). — Vergl. auch Richards, Diese Zeitschr. **46**, 189 (1903).



$SnCl_2$ (20 Gewichtsproz.) der Elektrolyse unterworfen. Fremde Metalle waren weder in diesem Präparate, noch in dem als Anode verwendeten Zinn vorhanden. Als Kathode benutzten wir ein 20 qcm grosses Platinblech.

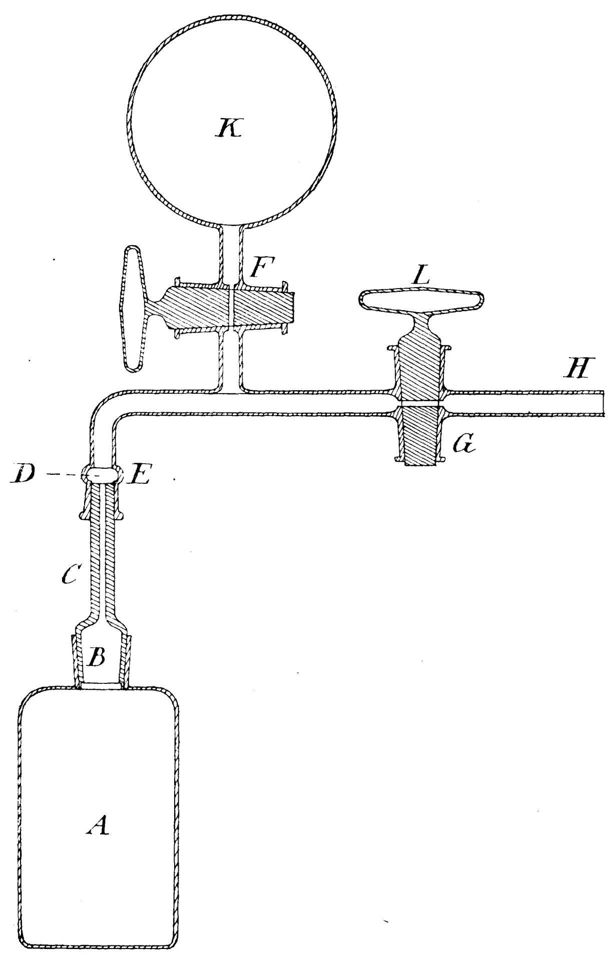


Fig. 1.

Die in dieser Weise erhaltenen tetragonalen Kristalle wurden mit verdünnter Salzsäure abgewaschen, sodann mit Wasser nachgespült (bis zum Verschwinden der HCl-Reaktion) und endlich mit Alkohol und Äther behandelt. Nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure bis zu konstantem Gewicht wurde das spezifische Gewicht bei 15·0° bestimmt.

Diese Bestimmung ist keine ganz leichte Manipulation, da es sich hier um ein Material handelt, das zwischen den Kristallen sehr hart-

näckig Luft festhält. Wir haben deshalb ein Pyknometer konstruiert, welches sich besonders zur Bestimmung des spezifischen Gewichts von Pulvern eignet, im allgemeinen von schwammigen Körpern. Später fanden wir, dass der kleine Apparat nur als eine Abänderung desjenigen von E. Wiedemann[1]) betrachtet werden kann. Unser Pyknometer ist in Fig. 1 in der wahren Grösse abgebildet. A ist ein Fläschchen von etwa 20 ccm Inhalt mit eingeschliffenem Glasstopfen B, welcher von der Kapillare durchsetzt wird. Das Ende von C ist bei D vollständig flach abgeschliffen. Auf C passt ein Schliff E, welcher ein Rohr trägt, an welchem sich der Hahn F, das Siedegefäss K und das Rohr H mit dem Hahn G befinden. Soll der Apparat benutzt werden, so wird $EFKGH$ abgenommen. Man füllt K mit einer passenden Flüssigkeit, z. B. mit Wasser, schliesst G und verbindet E mit der Luftpumpe. Nachdem das Wasser einige Zeit gekocht hat und den bekannten metallischen Klang beim Aufschlagen auf die Glaswand gibt, wird F geschlossen und E von der Luftpumpe gelöst und auf D gesetzt.

Das Fläschchen ist zuvor leer gewogen. Man verbindet nun H mit der Luftpumpe, öffnet G und evakuiert A. Nachdem G verschlossen und F geöffnet worden ist, füllt sich A mit gasfreiem Wasser. Sodann wird A in einen Thermostaten (z. B. 15·0°) eingesetzt. Man wartet nun, bis das Wasser nicht mehr aus C tritt, wischt mittels eines Streifens Filtrierpapier das überflüssige Wasser fort und wägt das Fläschchen, nachdem es sorgfältig abgetrocknet worden ist.

Nachdem nun das betreffende zu untersuchende Pulver in das Fläschchen gebracht worden ist, wiederholt man diese Manipulationen und hat dann, wenn das Pulver vorher gewogen war, alle erforderlichen Daten zur Berechnung des spezifischen Gewichts[2]).

Wir arbeiteten bei verschiedenen Stromdichten (Temperatur stets 15°) und fanden nachstehende Werte für das spezifische Gewicht.

Tabelle 2.

ND_{100}	Spez. Gewicht bei 15·0°
0·75	6·80
0·75	6·93
23·50	7·16
12·50	7·20

Die Werte, welche man für das spezifische Gewicht findet, sind

[1]) Wied. Ann. **17**, 983 (1882). — R. Schulze, Wied. Ann. **28**, 144 (1886). — Vergl. übrigens auch Kahlbaum, loc. cit.

[2]) Das Austreiben der Luft aus dem Pulver gelingt sehr schnell, wenn man die Flasche A nach dem Evakuieren in Wasser von etwa 25° stellt.



also ganz zufällige, abhängig von der angewandten Stromdichte. Mit dieser nun hängt die Menge eingeschlossener Mutterlauge zusammen. Erhitzt man die tetragonalen Kristalle bis nahe zum Schmelzpunkt im trocknen Wasserstoffstrom, so wird 0·3 bis 0·5 % (in den obigen Fällen) Einschluss ausgetrieben.

Leitet man die Dämpfe, welche sich beim Erhitzen des tetragonalen (elektrolytischen) Zinns bilden, in Silbernitratlösung, so entsteht darin ein Niederschlag von feinverteiltem, metallischem Silber, sowie etwas Chlorsilber.

Eine Überschlagsrechnung ergibt, dass, wenn man den Gehalt an Einschluss auf etwa 0·4 % setzt und denselben als $SnCl_2$ in Rechnung bringt, das spezifische Gewicht des tetragonalen Zinns bei 15·0° sich zu 7·25 ergeben würde. Da es nicht gelingt, alle Einschlüsse zu entfernen, wenn nicht bis zum Schmelzen (was hier zu vermeiden war) erhitzt wird, so sind die obigen Zahlen 0·3 und 0·5 % als untere Werte zu betrachten.

Die weit auseinandergehenden Zahlen früherer Beobachter finden nach obigem also ihre Erklärung in der Tatsache, dass in dem tetragonalen Zinn ganz wechselnde Mengen an Einschlüssen vorhanden gewesen sind. Interessant ist es ferner noch, zu bemerken, dass vorhergehende Zerkleinerung des Materials das Austreiben der Einschlüsse nicht erleichtert. Erst wenn das Metall geschmolzen ist, gelingt es, den ganzen Einschluss völlig zu entfernen. Auch durch lange fortgesetztes Schütteln des zerkleinerten Materials mit Lösungsmitteln (für $SnCl_2$), (verdünnte Salzsäure oder absoluter Alkohol), werden diese Einschlüsse nicht ausgezogen.

Wir können somit feststellen, dass kein Unterschied vorliegt zwischen der auf galvanischem Wege bereiteten und der unter normalen Verhältnissen aus geschmolzenem Zinn gebildeten Modifikation, so dass wir, in Übereinstimmung mit v. Foullon[1]), indes aus andern Gründen, schliessen, dass das Zinn in beiden Fällen tetragonal kristallisiert.

7. Zum Schluss haben wir noch dem rhombischen Zinn seinen Platz anzuweisen. Da dasselbe bei langsamer Abkühlung von geschmolzenem Zinn entsteht[2]), so liegt es auf der Hand, zu vermuten, dass wir hier einer bei gewöhnlicher Temperatur metastabilen Form gegenüberstehen.

Weiter findet man in der Literatur angegeben, dass das Zinn in

[1]) Loc. cit. S. 370 und 383.

[2]) v. Foullon, loc. cit. S. 384.



der Nähe von 200° plötzlich brüchig wird. Ausserdem aber gibt Trechmann[1]) an, dass das von ihm untersuchte rhombische Zinn „brittle“ war.

Wichtig ist es ferner, darauf hinzuweisen, dass in England ein technisches Verfahren zur Darstellung des sogen. corn-tin oder grain-tin im Gebrauche ist, nach welchem Zinn bis unweit des Schmelzpunktes erhitzt und dann aus grosser Höhe auf Steinplatten geworfen wird. Das Material zerspringt dann in Stücke, welche ein basaltähnliches Äussere haben. Dieses Zerspringen deutet darauf hin, dass das Metall in der Nähe seines Schmelzpunktes brüchig wird. Endlich sei noch daran erinnert, dass Kalischer[2]) sagt: „wird dasselbe (gewalztes Zinn) auf etwa 200° erwärmt, so unterscheidet sich die Kristallisation erheblich von derjenigen des vorher nicht erwärmten Zinns, indem erstere das Aussehen gewinnt, welches man als „moiré métallique“ bezeichnet hat.

Diese zerstreuten Mitteilungen machten die Existenz eines Umwandlungspunktes unweit 200° sehr wahrscheinlich, so dass wir in erster Linie versucht haben, das Vorhandensein desselben auf dilatometrischem Wege nachzuweisen. Bekanntlich sind nach dieser Methode nur dann Resultate zu erwarten, falls die betreffende Umwandlung (hier tetragonales Zinn $\rightleftarrows$ rhombisches Zinn) von einer Volumenänderung begleitet ist[3]). Nun würde man, da das spezifische Gewicht des rhombischen Zinns 6·55 bei 15·8° beträgt[4]), und dasjenige des tetragonalen Zinns 7·28 bei 15·0° ist, vielleicht meinen, dass eine ziemlich beträchtliche Ausdehnung bei dem Übergang tetragonales Zinn $\rightarrow$ rhombisches Zinn zu erwarten wäre. Hierzu ist indes zu bemerken, dass dieser Schluss verfrüht sein würde, da es sich bei der Beurteilung der zu erwartenden Volumenänderung nicht um die spezifischen Gewichte bei niederer Temperatur, sondern um diejenigen bei der Umwandlungstemperatur selbst handelt. Nun sind aber die betreffenden Werte bei höhern Temperaturen gänzlich unbekannt, so dass sich von vornherein über die Grösse der Volumenänderung nichts aussagen lässt.

Wir füllten ein Dilatometer mit 30 g reinen Zinns, das wir selbst hergestellt hatten. Als Messflüssigkeit benutzten wir Paraffinöl, welches bei 330° über Zinnschnitzel fraktioniert worden war. Arbeitet man

[1]) Loc. cit. S. 88 und 191.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 782 (1883).

[3]) Vergl. u. a. Hittorf, Pogg. Ann. **84**, 1 (1851). — Tammann Kristallisieren und Schmelzen, S. 40. Leipzig 1903.

[4]) Nach Trechmann ist diese Zahl entschieden zu niedrig.



bei hohen Temperaturen, so ist es absolut unerlässlich, auch die geringsten Spuren von Luft aus dem Dilatometer zu entfernen. Wir benutzten hierzu eine Geryksche Ölluftpumpe und erwärmten während des Auspumpens (eine Stunde) auf 100°. In dieser Weise verfahrend, wird das spätere Auftreten von Gasblasen völlig vermieden.

Nachstehende Tabelle zeigt den Stand der Ölsäule bei den verschiedenen Temperaturen.

Tabelle 3.

Temperatur	Höhe der Ölsäule
150 °	150
175·0	175
180·0	180
185·0	185
190·0	190
195·0	195
200·0	200
210·0	210

Die Kurve, welche den Stand der Ölsäule als Funktion der Temperatur darstellt, ist somit eine gerade Linie, d. h. auf diesem Wege lässt sich die gestellte Frage nicht lösen.

Nun haben aber Werigin, Lewkojeff und Tammann[1]) im vorigen Jahre die Abhängigkeit der Ausflussgeschwindigkeit einiger Metalle von der Temperatur untersucht. Unter diesen Metallen befindet sich auch das Zinn. Die genannten Autoren fanden (bei 500 kg Druck pro qcm) nachstehende Werte für die Ausflussgeschwindigkeit des Zinns bei den angegebenen Temperaturen[2]).

Tabelle 4.

Temperatur	Ausflussgeschwindigkeit
162·8°	0·6 ± 0·3
173·4	1·7 ± 0·3
183·8	3·9 ± 0·0
193·5	8·2 ± 0·1
203·3	12·1 ± 2·1
204·3	3·2 ± 0·3
214·3	4·1 ± 0·5
224·6	10·5 ± 0·4
235·7	112·3

Sie bemerken hierzu: „Von Interesse sind noch die beim Zinn bei

[1]) Drud. Ann. **10**, 647 (1903).

[2]) Über die Änderung der betreffenden Umwandlungstemperatur unter Einfluss von Druck lässt sich vorläufig nichts aussagen, da die betreffenden Daten zur Berechnung noch fehlen. Siehe auch Tammann, Zeitschr. f. anorg. Chemie **40**, 54 (1904).

200° [und bei Thallium bei 180°] deutlich auftretenden Abnormitäten in der Temperaturabhängigkeit der Ausflussgeschwindigkeiten. Beim Zinn fällt bei jener Temperatur plötzlich die Ausflussgeschwindigkeit [und beim Thallium wächst dieselbe plötzlich]. Der Grund hierfür kann nur in der Bildung einer neuen Kristallart, also im Auftreten eines Umwandlungspunktes gesucht werden. Vom Zinn ist bekannt, dass es bei 200° spröde und pulverisierbar wird. Genauer sind diese Umwandlungspunkte bisher nicht untersucht worden[1]).“

Nebenbei sei darauf hingewiesen, dass die Methode der Ausflussgeschwindigkeiten im allgemeinen in manchen Fällen ein wertvolles Mittel zur Bestimmung von Umwandlungspunkten abgeben kann.

8. Überblicken wir nun den Tatbestand, so lässt sich das Verhalten des Zinns durch folgendes Schema darstellen.

1. Graues Zinn $\overset{20^\circ}{\rightleftarrows}$ tetragonales Zinn.
2. Tetragonales Zinn $\overset{170^\circ}{\rightleftarrows}$ rhombisches Zinn[2]).
3. Rhombisches Zinn $\overset{232^\circ}{\rightleftarrows}$ geschmolzenes Zinn[3]).

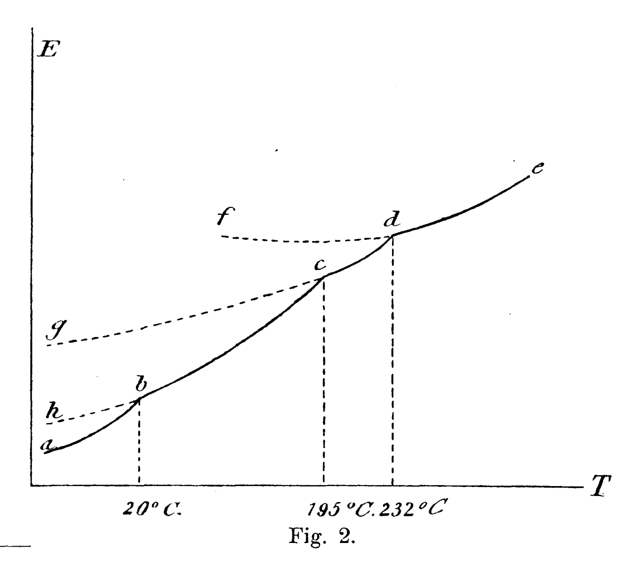


Fig. 2.

[1]) Bringt man die in Tabelle 4 gefundenen Werte in Zeichnung, so entstehen zwei Kurven, welche sich bei etwa 170° schneiden, somit auf einen Umwandlungspunkt bei dieser Temperatur hinweisen.

[2]) Wir setzen hier vorläufig 170°, doch beabsichtigen wir auf die genaue Bestimmung dieser Temperatur noch später zurückzukommen. In der Figur steht irrtümlich 195°.

[3]) Wir nehmen hier vorläufig für den Schmelzpunkt 232°, obwohl die Literaturangaben darüber zwischen 222·5 und 235° schwanken.



Bringt man irgend welche Eigenschaft des Zinns als Temperaturfunktion in ein geradwinkliges Koordinatensystem in Zeichnung, so entsteht Fig. 2, welche eine bequeme Übersicht über die Erscheinungen bildet, welche in der technischen und anderweitigen Literatur bekannt geworden sind.

Die gestrichelten Teile der Kurven beziehen sich auf die metastabilen Zustände, welche von verschiedenen Autoren realisiert worden sind: df bezieht sich auf geschmolzenes (unterkühltes) Zinn; cg auf das metastabile rhombische Zinn von Trechmann und v. Foullon; hb ist die Kurve, auf welcher sich unsere Zinnwelt meistens befindet.

Utrecht, van't Hoff-Laboratorium,
Juni 1904.



Über die genauere Zustandsgleichung der Gase. III.

Von

J. B. Goebel.

Die am Schlusse meiner letzten Abhandlung mitgeteilten Rechnungsergebnisse[1]) leiten auf den Gedanken, dass die spezifische Anziehung ε wesentlich abhängig ist von der chemischen Zusammensetzung der Stoffe, mindestens innerhalb gewisser Gruppen von gleichartigen Verbindungen.

Unter spezifischer Anziehung verstanden wir jene Kraft, mit welcher sich im Molekülsysteme zwei in der Entfernung 1 voneinander befindliche Massenpunkte, in deren jedem die Masse 1 konzentriert zu denken ist, einander anziehen. Als Einheit der Entfernungen wählten wir das Zentimeter, als Einheit der Massen das Gramm, als diejenige Einheit, in welcher die Anziehung ε gemessen werden soll, das Kilogramm.

Zu einer etwas genauern Beurteilung der hier waltenden Verhältnisse gelangt man mit Hilfe der von Guye und Friderich[2]) für eine Reihe von Stoffen berechneten Tabellen der Konstanten a und b der van der Waalsschen Gleichung. Es sind hier namentlich die in „Tabelle II" (vorletzte Kolumne) enthaltenen Werte „$a \cdot 10^{-1}$" von Interesse.

Diese Werte sind zwar nach der von Sarrau und Boltzmann angewandten Methode berechnet und nicht genau proportional den nach der ursprünglichen van der Waalsschen Gleichung sich ergebenden Konstanten $\frac{a}{M^2}$, wie sie in unserer Gleichung:

$$\varepsilon = 10^8 \cdot 1{\cdot}45 \frac{a}{M^2} \tag{66}$$

vorkommen. Die Variation der Guye- und Friderichschen Zahlen $a \cdot 10^{-1}$ gibt aber ein gutes Bild der Variation der Werte ε.

In einigen Fällen lassen sich einfache empirische Gleichungen aufstellen, durch welche die Abhängigkeit der spezifischen Anziehung ε von der chemischen Zusammensetzung des betreffenden Stoffs innerhalb ausgedehnter Reihen von Verbindungen zum Ausdruck gebracht werden kann.

So nimmt z. B. für die Kohlenwasserstoffe und solche Verbindungen, welche durch Einführung von Chlor in Kohlenwasserstoffe entstehen,

---

[1]) Diese Zeitschr. **49**, 161 (1904).

[2]) Archives des sciences physiques et naturelles **9**, 505 (1900); referiert Diese Zeitschr. **37**, 380 (1901).



die Grösse ε mit der Vermehrung der Kohlenstoff- oder Chloratome rasch ab, mit der Vermehrung der Wasserstoffatome dagegen im allgemeinen langsam zu. Das Gesetz, nach welchem diese Änderungen erfolgen, lässt sich durch die folgende Formel ausdrücken:

$$\frac{1}{\varepsilon} = \alpha + \alpha_C n_C + \alpha_{Cl} n_{Cl} - \alpha_{CH} n_C n_H - \alpha_{ClH} n_{Cl} n_H . \qquad (68)$$

In dieser Gleichung bedeutet n_C die Anzahl der Kohlenstoffatome, n_{Cl} diejenige der Chloratome, n_H diejenige der Wasserstoffatome; die Grössen α sind Konstanten. Man kann setzen:

$$\alpha = 0{\cdot}000354, \quad \alpha_C = 0{\cdot}000120, \quad \alpha_{Cl} = 0{\cdot}000860,$$
$$\alpha_{CH} = 0{\cdot}00000135, \quad \alpha_{ClH} = 0{\cdot}000025.$$

Hiernach würden die Chloratome auf die spezifische Anziehung ε einen etwa siebenmal grössern Einfluss ausüben als die Kohlenstoffatome. Der in entgegengesetztem Sinne erfolgende Einfluss der Wasserstoffatome wäre kein direkter, sondern derselbe würde infolge einer gewissen Wechselwirkung zwischen Wasserstoff einerseits und Kohlenstoff, bzw. Chlor anderseits ausgeübt werden.

Berechnet man die spezifischen Anziehungen für verschiedene Stoffe der in Betracht gezogenen Verbindungsreihe, und zwar zuerst nach Gleichung (66) mit Benutzung der in der ersten Tabelle von Guye und Friderich enthaltenen Konstanten a, sodann nach der empirischen Gleichung (68), so gelangt man zu den in der folgenden Tabelle zusammengestellten Rechnungsresultaten.

Substanz	n_C	n_{Cl}	n_H	a	ε nach (66) kg	ε nach (68) kg
CH_4	1		4	0·00379	2139	2137
CH_3Cl	1	1	3	0·01363	776	797
CCl_4	1	4		0·04184	256	255
C_2H_2	2		2	0·00810	1735	1698
C_2H_4	2		4	0·00917	1692	1715
C_2H_6	2		6	0·01208	1940	1730
C_2H_5Cl	2	1	5	0·02264	789	760
C_3H_7Cl	3	1	7	0·02961	697	729
C_5H_{10} (iso)	5		10	0·03915	1156	1129
C_5H_{12}	5		12	0·04481	1250	1145
C_5H_{12} (iso)	5		12	0·03829	1068	
C_6H_6	6		6	0·03984	948	975
C_6H_5Cl	6	1	5	0·05580	639	565
$(CH_2)_6$	6		12	0·04703	964	1023
C_6H_{14} (norm.)	6		14	0·05300	1036	1044
$C_6H_5 . CH_3$	7		8	0·05240	896	894
C_7H_{16} (norm.)	7		16	0·06876	993	959
$C_6H_5 . C_2H_5$	8		10	0·06342	817	829
C_8H_{18}	8		18	0·08351	928	893
$C_6H_5 . C_4H_9$	10		14	0·08947	720	733
$C_{10}H_{22}$	10		22	0·11130	798	796



Es erscheint jedenfalls bemerkenswert, dass die beiden nach ganz verschiedenartigen Gleichungen berechneten Werte ε innerhalb einer Reihe von solchem Umfange ziemlich gut übereinstimmen.

Auch mit Hinsicht auf die Reihe der Amine (soweit dieselben in den Tabellen von Guye und Friderich enthalten sind) fügen sich die Werte ε einer Gleichung von der Form:

$$\frac{1}{\varepsilon} = \alpha + \alpha_C n_C - \alpha_{CH} n_C n_H.$$

Man kann hier setzen:

$\alpha = 0{\cdot}000244, \quad \alpha_C = 0{\cdot}000288, \quad \alpha_{CH} = 0{\cdot}0000088.$

Die folgende Tabelle enthält die in gleicher Art wie oben berechneten Werte ε[1]).

Substanz	n_C	n_H	a	ε nach (66) kg	ε nach (68) kg
NH_3	0	3	0·00820	4115	4098
NH_2CH_3	1	5	0·01476	2221	2049
$NH(CH_3)_2$	2	7	0·01981	1415 }	1435
$NH_2C_2H_5$	2	7	0·01784	1274 }	
$N(CH_3)_3$	3	9	0·02710	1126 }	1149
$NH_2C_3H_7$	3	9	0·02859	1188 }	
$NH(C_2H_5)_2$	4	11	0·03588	974	989
$N(C_2H_5)_3$	6	15	0·05885	835 }	847
$NH(C_3H_7)_2$	6	15	0·06114	867 }	

[1]) In der vorigen Abhandlung (Bd. **49**) sind Seite 147 einige (für die darauffolgenden Entwicklungen belanglosen) Fehler stehen geblieben, welche ich zu berichtigen bitte.

Zeile 4 von oben ist anstatt: 23, in der n-ten $3n^2 + 5n + 1$
zu setzen: 41, in der n-ten $12n^2 - 4n + 1$.

Ferner fehlt im Ausdruck für ω_2 vor der [ ]-Klammer, im Ausdruck für ω_3 vor der { }-Klammer je der Faktor 4; innerhalb der erstern Klammer ist statt:

$$\frac{2\cdot 2 + 2}{(2\cdot 2^2 + 1^2)^{5/2}} \text{ zu setzen: } \frac{2\cdot 2 + 1}{(2\cdot 2^2 + 1^2)^{5/2}}.$$

Mainz, im September 1904.



Referate.

20. Über die Ausflussgeschwindigkeit kristallisierter Stoffe von G. Tammann (Drud. Ann. 7, 198—224. 1902). Wenn ein fester Stoff einem Druck ausgesetzt wird, während die aus demselben entstehende Flüssigkeit nicht gepresst wird, so tritt nach einer von Poynting und Ostwald entwickelten Theorie die Schmelzung bei wesentlich geringern Drucken ein als der gewöhnlichen Schmelzdruckkurve entspricht, auf welcher flüssige und feste Phase dem gleichen Druck unterworfen sind. Auf eine teilweise Schmelzung hat man auch die Plastizität kristallinischer Stoffe während der Deformation zurückzuführen versucht. Experimentelle Prüfungen dieser Theorie sind bisher nicht vorgenommen worden. Der vom Verf. hierzu eingeschlagene Weg beruht auf einer Messung der Ausflussgeschwindigkeit kristallisierter Stoffe, wobei die entstehende Flüssigkeit neben dem pressenden Stempel austreten kann. Tritt dann eine Schmelzung ein, so zeigt sich dies in einem diskontinuierlichen Anwachsen der Ausflussgeschwindigkeit bei einem bestimmten Druck. Die Versuche wurden mit Eis, Phosphor, Naphtalin und Piperin ausgeführt und ergaben alle übereinstimmend, dass eine Unstetigkeit nicht bei den nach der Theorie von Poynting und Ostwald zu erwartenden Drucken, sondern erst beim Schmelzdruck eintritt. Daraus schliesst der Verf. auf die Unrichtigkeit der genannten Theorie. Auch in der thermodynamischen Ableitung glaubt er unzulässige Voraussetzungen nachweisen zu können.

V. Rothmund.

---

21. Das Gesetz der Partialdichtigkeitsänderung eines Lösungsmittels mit der Konzentration der Lösung von N. Schiller (Drud. Ann. 8, 588—599. 1902). Es werden auf thermodynamischem Wege mit Hilfe einer osmotischen Anordnung die allgemeinen Formeln für die Abhängigkeit der Partialdichtigkeit des Lösungsmittels vom Druck, osmotischen Druck und der Konzentration abgeleitet.

V. Rothmund.

---

22. Theorie der kritischen Erscheinungen und der Verdampfung. Beitrag zur Theorie der Lösungen von J. Traube (Drud. Ann. 8, 267—311. 1902). Die Betrachtungen des Verf. nehmen ihren Ausgang von den bekannten und vielfach diskutierten Beobachtungen beim kritischen Punkt, die von verschiedenen Forschern als Beweise gegen die Andrews-van der Waalssche Auffassung des kritischen Zustands angesehen werden und zwar hauptsächlich von der bei den verschiedensten Versuchsanordnungen immer wieder auftretenden Erscheinung, dass auch oberhalb der kritischen Temperatur eine Homogenität des Röhrcheninhalts zunächst nicht vorhanden ist, und beim Abkühlen eine Kondensation nur im untern Teil der Röhre stattfindet. Die hier beschriebenen Versuche des Verf. sind nur eine Wiederholung älterer Versuche. Der Verf. glaubt, wie schon mehrere Forscher vor ihm, dass diese Versuche eine neue Auffassung vom Wesen des

gasförmigen und flüssigen Zustandes notwendig machen. Es sollen „liquidogene" und „gasogene" Molekeln existieren. Beim absoluten Nullpunkt besteht die Flüssigkeit nur aus liquidogenen Molekeln, bei höhern Temperaturen aus einer Lösung von gasogenen in den liquidogenen Molekeln. Gesättigte Dämpfe sind Lösungen liquidogener Teilchen in der gasogenen Phase. In der Nähe der kritischen Temperatur nimmt die Umwandlung liquidogener in gasogene Teilchen erheblich zu. Diese Umwandlung braucht eine gewisse Zeit, woraus sich dann die verschiedenen Dichten im Rohr und die zeitlichen Änderungen des Standes des Meniskus erklären sollen. Die kritische Temperatur soll eine Umwandlungstemperatur sein, bei der vollkommene Mischbarkeit der gasogenen und liquidogenen Molekeln eintritt, oder ein „Tripelpunkt". Letzteres ist allerdings unverständlich, da es sich höchstens um zwei Phasen handelt. Oberhalb der kritischen Temperatur soll es dann einen „absoluten Vergasungspunkt" geben. Daran schliessen sich weitere Betrachtungen über das Volumen der liquidogenen und gasogenen Molekeln, Verdampfungswärme, Theorie der Lösungen usw. — Wie man sieht, handelt es sich um ein recht kompliziertes Gebäude von Hypothesen, die so viel Unbestimmtes enthalten, dass es nicht schwer sein kann, mit ihrer Hilfe eine „Erklärung" der obigen Anomalie zu geben, wenn auch manches, z. B. die Existenz eines absoluten Vergasungspunktes, thermodynamisch unhaltbar ist. Der Referent hat sich aber nicht überzeugen können, dass in den sogen. Anomalien beim kritischen Punkt sich irgend eine Tatsache findet, die sich auf Grund der Andrewsschen Theorie ohne irgend welche Hilfshypothesen nicht vollkommen befriedigend erklären lässt. Wie von Gouy, Kuenen und andern überzeugend dargetan worden ist, liegt die Erklärung dieser Anomalien, — wenn wir von den Störungen durch unreine Substanzen, ungleichmässige Temperatur usw., die auch bei einem Teil der Versuche mitgewirkt haben können, absehen — darin, dass im kritischen Punkt $\frac{dp}{dv} = 0$ wird. In der Umgebung desselben können also erhebliche Dichteunterschiede bei sehr kleinen Druckunterschieden bestehen, was mit sich bringt, dass einerseits die Wirkung der Schwere sich stark geltend macht, anderseits der Ausgleich der Dichte mit aussergewöhnlicher Langsamkeit erfolgt. *V. Rothmund.*

---

23. **Über elektrolytische Erscheinungen an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel** von W. Nernst und E. H. Riesenfeld (Göttinger Nachrichten 1, 1901 und Drud. Ann. 8, 600—608. 1902). Passiert ein elektrischer Strom die Grenzfläche zwischen zwei ganz oder teilweise mischbaren Flüssigkeiten, so treten an dieser Grenzfläche Konzentrationsänderungen, aber keine Ionenabscheidung auf. Diese Konzentrationsänderung ist proportional der Differenz der Überführungszahlen in den beiden Lösungsmitteln; an der einen Trennungsfläche findet eine Konzentrationsvermehrung, an der andern eine gleich grosse Konzentrationsverminderung statt. Auf Grund der Annahme, dass an den Grenzflächen Verteilungsgleichgewicht besteht, und mit Hilfe des Diffusionsgesetzes werden dann die allgemeinen Formeln für den Abfall der Konzentration in den beiden Phasen entwickelt. Es ergibt sich aus der Theorie, dass der Elektrolyt in die beiden Lösungsmittel nach Massgabe des Teilungsverhältnisses und des Verhältnisses der Quadratwurzeln aus den Diffusionskoeffizienten diffundiert. Daraus ergibt sich dann eine einfache Methode zur Ermittlung der Überführungszahl in dem einen

Lösungsmittel, wenn dieselbe für das andere Lösungsmittel bekannt ist. Verwendet man gefärbte und schwer lösliche Salze, so lassen sich die Konzentrationsänderungen unmittelbar beobachten. Von Hittorf sind ähnliche Erscheinungen beobachtet worden, wenn bei der Bestimmung der Überführungszahlen Darmhäute in den Elektrolyten eingeschaltet wurden. *V. Rothmund.*

---

24. Bemerkungen zum Aufsatze der Herren Nernst und Riesenfeld: „Über elektrolytische Erscheinungen an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel" von W. Hittorf (Drud. Ann. 9, 243—245. 1902). Der Verf. hält die von Nernst und Riesenfeld (vgl. das obenstehende Referat) für das Verhalten einer Darmhaut bei der Elektrolyse gegebene Erklärung nicht für zutreffend, sondern sieht in der fraglichen Erscheinung eine neue Seite der elektrischen Endosmose. Durch einen Versuch überzeugte sich der Verf., dass die Überführungszahlen in gelatinierten Lösungen dieselben bleiben wie im Wasser.

V. Rothmund.

---

25. Bestimmung der Überführungszahl einiger Salze in Phenol von E. H. Riesenfeld (Drud. Ann. 8, 609—615. 1902). Die von W. Nernst und dem Verf. entwickelte Theorie der elektrolytischen Erscheinungen an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel (vergl. das obenstehende Referat) führt zu einer Methode zur Messung von Überführungszahlen. Der Verf. hat nach dieser Methode einige Alkalisalze in Phenol untersucht und für die Überführungszahl des Kations folgende Werte gefunden:

KJ	0·809
KBr	0·804
KCl	0·808
$LiCl$	0·771

V. Rothmund.

---

26. Konzentrationsketten mit nichtmischbaren Lösungsmitteln von E. H. Riesenfeld (Drud. Ann. 8, 616—624. 1902). An der Grenzfläche von zwei Lösungsmitteln, zwischen denen sich ein Elektrolyt verteilt, wird, wie von Nernst (**9**, 137. 1892) gezeigt worden ist, im allgemeinen eine Potentialdifferenz bestehen. Eine direkte Messung derselben scheint zunächst aussichtslos, doch kann man eine Kette herstellen, welche eine derartige Potentialdifferenz enthält. Für die elektromotorische Kraft einer derartigen Kette von der Form:

Elektrode | Elektrolyt c_1 in L_1 | Elektrolyt in L_2 | Elektrolyt c_2 in L_1 | Elektrode

ergibt die Theorie die Formel:

$$-2(1-n_2)\frac{RT}{m}\ln\frac{c_1}{c_2},$$

worin n_2 die Überführungszahl in dem zweiten, in der Mitte befindlichen Lösungsmittel bedeutet. Die elektromotorische Kraft hat also einen andern Wert als bei solchen Ketten, in welchen die Elektroden und Konzentrationen der sie umgebenden Flüssigkeiten die gleichen sind, das zweite Lösungsmittel aber fehlt. Die Messungen, welche mit Quecksilberelektroden, die mit den betreffenden Halogensalzen überschichtet waren, mit wässerigen Lösungen von Halogeniden der Alkalimetalle und Phenol als zweitem Lösungsmittel ausgeführt wurden, lieferten auch Werte, die von den ohne Zwischenschaltung der Phenolschicht erhaltenen ver-

schieden und durchweg grösser waren. Es lässt sich so n_2 berechnen, wurde aber in allen Fällen kleiner als die auf anderm Wege (vgl. das vorausgehende Referat) erhaltene Zahl, wofür eine befriedigende Erklärung noch aussteht.

V. Rothmund.

---

27. **Über die sogenannten flüssigen Kristalle II** von G. Tammann (Drud. Ann. 8, 103—108. 1902). **Über künstlichen Dichroismus bei flüssigen Kristallen und Herrn Tammanns Ansicht** von O. Lehmann (Drud. Ann. 8, 908—926. 1902). Im Anschluss an die früher (**39**, 379) gegen die Existenz flüssiger Kristalle geäusserten Einwände führt Tammann aus, dass die Annahme flüssiger Kristalle vom Standpunkt der Molekulartheorie erheblichen Bedenken ausgesetzt sei und eine wesentliche Modifikation der Raumgittertheorie, wenn nicht das Aufgeben derselben nach sich ziehe. Er hält die Versuche von Lehmann nicht für beweisend und glaubt, dass die Schmelze des Cholesterylbenzoats ein Gemenge von Sphärokristallen und einer isotropen Flüssigkeit, diejenige des p-Azoxyanisols und p-Azoxyphenetols eine Emulsion darstellt. Die von Lehmann beobachtete Doppelbrechung rühre von am Deckgläschen festhaftenden Partikeln her. Es sei nicht zu erklären, weshalb die flüssigen Kristalle trüb sind, während Kristalle sonst klar sind. Ferner werden zum Beweis, dass es sich um Emulsionen handelt, folgende Versuche angeführt. Nach schon früher erwähnten Beobachtungen von Rotarski kann durch wiederholte Destillation der Umwandlungspunkt erniedrigt werden. Nach längerm Erhitzen des Präparats wird zuerst der obere Teil der Flüssigkeit klar und erst bei einer höhern Temperatur auch der untere. — Lehmann teilt zum Beweis seiner Anschauung, dass es sich hier tatsächlich um flüssige Kristalle handelt, den interessanten Versuch mit, dass sich bei Methoxyzimtsäure, welche die gleichen Erscheinungen wie Azoxyanisol zeigt, durch Zusatz von Safranin, Alkannin und Alizarin die Erscheinungen des Dichroismus erzeugen lassen. Ähnliches liess sich beim Cholesterylbenzoat und ölsauren Ammoniak, welche der Verf. zu den fliessenden Kristallen rechnet, beobachten. Die von Tammann beobachtete verschiedene Färbung der Kristalle liesse sich so durch eine Verunreinigung erklären. Die Trübung der flüssigen Kristalle habe die gleiche Ursache wie die Trübung fester kristallinischer Aggregate. Auch die übrigen Einwände Tammanns theoretischer wie experimenteller Natur erfahren eine eingehende Besprechung und Entgegnung.

V. Rothmund.

---

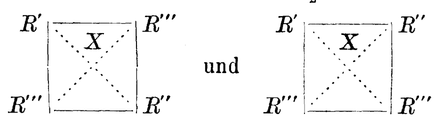
28. **Das Zustandsdiagramm des Phenols** von G. Tammann (Drud. Ann. 9, 249—270. 1902). Die beiden Schmelzkurven und die Umwandlungskurven der zwei polymorphen Formen des Phenols in einem sehr weiten Temperatur- und Druckgebiet (bis gegen 3000 kg pro Zentimeter) wurden experimentell bestimmt. Unterhalb 20° zeigte sich beim Studium der Umwandlungskurve die Erscheinung, dass die mit steigendem oder fallendem Druck erreichten Enddrucke auch nach einer halben Stunde noch voneinander abweichen. Der Verf. sieht darin ein Beispiel für die Duhemsche Theorie der Pseudogleichgewichte, ohne auf die ungleich näherliegende Deutung der Erscheinung durch verminderte Reaktionsgeschwindigkeit einzugehen. Die Umwandlung der beiden Formen des Phenols erfolgt unter Umständen explosionsartig, was mit der geringen Umwandlungswärme zusammenhängt. Der Verf. stellt die Hypothese auf, dass Erdbeben auf einer Umwandlung polymorpher kristallisierter Stoffe in der Erdkruste beruhen.

V. Rothmund.

29. Carbamidbildung durch Hydrolyse von Bleicyanat von A. C. Cumming (Journ. Chem. Soc. 83, 1391—1394. 1903). Trockenes Bleicyanat ist ganz beständig, aber wenn es mit siedendem Wasser gekocht wird, findet Hydrolyse nach der Gleichung $Pb(CNO)_2 + 2H_2O = PbCO_3 + CO(NH_2)_2$ statt. Diese Reaktion liefert eine einfache und schnelle Methode, um Carbamid darzustellen. Mittels eines Mikroskops kann man die Verwandlung qualitativ verfolgen, weil das Bleicyanat aus nadelförmigen Kristallen besteht, die das Licht polarisieren, während das an seiner Stelle gebildete Bleicarbonat amorph ist. Quantitativ kann die Reaktion dadurch gemessen werden, dass das Bleicyanat vier Moleküle Salpetersäure, nach der Gleichung $Pb(CNO)_2 + 4HNO_3 + 2H_2O = Pb(NO_3)_2 + 2NH_4NO_3 + 2CO_2$, neutralisiert, während die Produkte der Hydrolyse nur zwei Moleküle Säure neutralisieren. Als Zwischenprodnkt wird Ammoniumcyanat nicht gebildet. *T. S. Price.*

---

30. Ein Studium der Isomerie und der optischen Aktivität von fünfwertigen Stickstoffverbindungen von H. O. Jones (Journ. Chem. Soc. 83, 1400—1421. 1903). Pope und seine Mitarbeiter haben gezeigt, dass die durch Gruppierung von fünf Radikalen um ein Stickstoffatom entstandenen Moleküle beständig sind und optische Aktivität besitzen. Nach der Bischoffschen Pyramidenkonfiguration, welche die beste Erklärung der bisher bekannten Tatsachen ergibt, müssen zwei Isomeren von der Formel $NR'R''R_2'''X$ bestehen; diese sollten:



sein. Die erste Konfiguration ist plansymmetrisch und sollte nur in einer inaktiven Form existenzfähig sein; die zweite ist asymmetrisch und sollte zwei enantiomorphe aktive Verbindungen geben.

Sieben Verbindungen des gewünschten Typus sind vom Verf. dargestellt worden, jede Verbindung, mit einer einzigen Ausnahme, nach zwei verschiedenen Bereitungsmethoden; aber in keinem Falle wurde Isomerie beobachtet. Diese Verbindungen waren Phenyldimethylallylammoniumjodid, Phenyldimethylpropylammoniumjodid, Phenylmethyldipropylammoniumjodid, Phenyldimethylisobutylammoniumjodid, Phenylbenzyldimethylammoniumjodid, Phenyldibenzylmethylammoniumjodid und Dibenzylmethylisobutylammoniumjodid. Durch fraktionierte Kristallisation des d-Kampfersulfonats und des d-Bromokampfersulfonats konnte keine Spaltung erzielt werden; danach müssen die Verbindungen alle plansymmetrisch sein.

Theoretisch sollten α- und β-substituierte Pyridiniumverbindungen und gewisse Tetrahydrochinolinderivate, $C_9H_{10}:NR'R''X$, optische Isomere liefern, weil die Moleküle dieser Verbindungen keine Symmetrieebene besitzen. Verschiedene solche Verbindungen wurden dargestellt, aber in keinem Falle konnten optischaktive Isomere erhalten werden.

Das Fehlen von optischer Aktivität wird nicht durch die Beweglichkeit der Gruppen bedingt, weil die Salze des Phenylbenzylmethyläthylammoniumhydroxyds und des Phenylmethyläthylallylammoniumhydroxyds optisch aktiv sind, obwohl die Gruppen im letztern Falle das niedrigste mögliche Molekulargewicht für Verbindungen dieser Art besitzen. *T. S. Price.*

---

31. Die molekularen Formeln geschmolzener Salze von F. Bottomley (Journ. Chem. Soc. **83**, 1421—1425. 1903). Der Verf. hat die molekulare Oberflächenenergie verschiedener geschmolzener Salze nach der Methode von Ramsay und Schields bestimmt. Nur mit Kalium- und Natriumnitrat konnten brauchbare Zahlen erhalten werden. Die folgende Tabelle gibt eine Zusammenstellung der Resultate.

t	h	e	γ	$(Mv)^{2/3}$	$\left[k = \frac{d\{y(Mv)^{2/3}\}}{dc}\right]$	x	M
			Kaliumnitrat I, $r = 0{\cdot}02301$.				
338°	5·215	1·867	109·8	1571	0·471	9·55	101
406°	5·149	1·820	105·8	1539	—	—	—
			Kaliumnitrat II, $r = 0{\cdot}02763$.				
349°	4·20	1·869	106·4	1521	0·554	7·49	101
414°	4·163	1·764	100·7	1485	—	—	—
			Kaliumnitrat III, $r = 0{\cdot}02696$.				
341°	4·39	1·867	106·4	1551	0·485	9·145	101
407°	4·34	1·814	104·6	1519	—	—	—
			Natriumnitrat I, $r = 0{\cdot}02930$.				
339°	3·92	1·891	106·4	1374	0·500	8·73	85
405°	3·64	1·844	101·8	1308	—	—	—
			Natriumnitrat II, $r = 0{\cdot}02904$.				
329°	4·013	1·895	110·8	1398	0·381	13·13	85
405°	4·05	1·846	106·5	1369	—	—	—
			Natriumnitrat III, $r = 0{\cdot}02429$.				
344°	4·94	1·886	111·0	1403	0·453	10·17	85

In dieser Tabelle bedeutet M das Molekulargewicht, v das spezifische Volumen, e die Dichte des geschmolzenen Salzes, x den Associationsfaktor, γ die Oberflächenspannung, ausgedrückt in Dynen $= {}^1/_2$ ghr, r den Radius des Kapillarröhrchens, t die Temperatur, h die Steighöhe in Zentimetern, $g = 981{\cdot}1$.

Die Zahlen beweisen, dass die Nitrate von Kalium und Natrium aus komplexen Molekülen bestehen; k hat den Mittelwert 0·445 für KNO_3, und 0·503 für $NaNO_3$; der Associationsfaktor ist 10·68, resp. 8·73. Diese Zahlen sind sicher zu hoch, aber sie beweisen, dass die Moleküle geschmolzener Nitrate ziemlich komplex sind. Man kann die Leitfähigkeit geschmolzener Salze folgenderweise erklären: einige Moleküle sind im dissociierten Zustand, und die gegenseitige Entladung der Ionen wird durch die komplexen Moleküle verhindert. Diese Ionen bewerkstelligen die Leitung des elektrischen Stromes. *T. S. Price.*

---

32. Studien über vergleichende Kryoskopie. Erster Teil: **Die Fettsäuren und ihre Derivate in Phenollösung** von P. W. Robertson (Journ. Chem. Soc. **83**, 1425—1440. 1903). Der Verf. hat den Einfluss der Konstitution auf den Associationsgrad der Fettsäuren und ihrer Derivate in Phenollösung bestimmt.

Die Associationsveränderung zwischen den angegebenen Grenzen nennt der Verf. die „Assoce“. Die Resultate sind folgende: 1. Mit Konzentrationszunahme zeigen die Fettsäuren und ihre Derivate eine Tendenz zu associieren. 2. Der Associationsgrad der normalen Fettsäuren nimmt abwechselnd zu und ab. Wenn man nur die Verbindungen mit einer geraden Zahl von Kohlenstoffatomen betrachtet, erreicht die Association ein Minimum bei dem sechsten Glied (Capronsäure); darauf findet ein rasches Steigen statt. Wahrscheinlich wird dieses Ansteigen durch eine besondere Art von Association, welche von dem Kohlenstoffrest des Moleküls abhängt, verursacht. 3. Der Einfluss der Substituenten hängt sowohl von deren Natur und Lage, wie auch von der substituierten Säure ab. Gewöhnlich associieren sich die α-disubstituierten Säuren weniger als die Monoderivate; trisubstituierte Säuren besitzen den niedrigsten Associationsgrad. Die Halogene, Alkylradikale, die ein niedriges Molekulargewicht besitzen, Phenyl- und Benzylgruppen üben meistens denselben substituierenden Einfluss aus. Stets wird der Associationsgrad vermindert, wenn diese Radikale die α-Stellung zur Carboxylgruppe besetzen, aber in andern, nicht naheliegenden Stellungen haben sie geringen oder gar keinen Einfluss. 4. Dicarbonsäuren associieren sich schneller als die Monocarbonsäuren; auch hier verursacht Substitution in der α-Stellung eine Verminderung des Associationsgrades. 5. α-Hydroxy- und Isonitrosogruppen haben die Tendenz, eine Zunahme des Associationsgrades zu bewirken. 6. Gewisse Stickstoffgruppen, z. B. substituierte Aminogruppen, üben einen negativen Einfluss aus, d. h. das Molekulargewicht nimmt mit der Konzentration ab. 7. Die „Assoce“ der substituierten Fettsäuren steht in qualitativem Zusammenhang mit deren Esterifikationsgeschwindigkeit. 8. Es ist bemerkenswert, dass die Di- und Tricarbonsäuren und die Aminosäuren sehr schwer löslich in Phenol sind. *T. S. Price.*

---

33. **Dissociationskonstanten von Trimethylcarbonsäuren** von W. A. Bone und C. H. G. Sprankling (Journ. Chem. Soc. 83, 1378—1380. 1903). Es wurden die Dissociationskonstanten verschiedener Trimethylcarbonsäuren bestimmt und mit den Konstanten der entsprechenden gesättigten Säuren mit offener Kette verglichen.

Säure	K	Säure	K
Trimethylcarbonsäure $C_4H_6O_2$	0·00171	Buttersäure $C_4H_8O_2$	0·00149
Trimethylen-1:1-dicarbonsäure $C_5H_6O_4$	2·00	Dimethylmalonsäure $C_5H_8O_4$	0·076
cis-Trimethylen-1:2-dicarbonsäure $C_5H_6O_4$	0·040	Methylbernsteinsäure $C_5H_8O_4$	0·00854
trans-Trimethylen-1:2-dicarbonsäure $C_5H_6O_4$	0·0205		

In allen Fällen sind die Konstanten der Trimethylensäuren grösser als die der entsprechenden Säuren mit offener Kette; besonders ist dies der Fall mit den drei zweibasischen Säuren. Daraus kann man den Schluss ziehen, dass die Trimethylenbildung in der Bernsteinsäurereihe eine Zunahme der Leitfähigkeit bedingt.

T. S. Price.

---

34. **Saure Salze einbasischer Säuren** von R. C. Farmer (Journ. Chem. Soc. 83, 1440—1449. 1903). Die substituierten Benzoesäuren besitzen die allge-

meine Eigenschaft, Salze, die ein Molekül der freien Säure und eins des neutralen Salzes enthalten, zu bilden. Als typische Fälle hat der Verf. die Kalium- und Ammoniumsalze gewählt und die sauren Salze der Benzoesäure und deren Methyl-, Hydroxy-, Bromo- und Nitroderivate studiert. Diese Verbindungen bilden gutdefinierte Kristalle, welche bei den Schmelzpunkten der freien Säuren beständig sind; von indifferenten Lösungsmitteln werden sie nicht beeinflusst, aber Wasser zersetzt sie sogleich. Wie durch Versuche über die Verteilung der Säuren zwischen Benzol und wässerigen Lösungen der normalen Salze bewiesen wurde, sind diese Salze in wässeriger Lösung kaum existenzfähig. Dagegen findet in alkoholischer Lösung nur eine partielle Dissociation statt, wie durch Molekulargewichtsbestimmungen beim Siedepunkte bewiesen wurde. Man kann die Salze sogar aus Alkohol umkristallisieren.

Die Konstitution dieser Salze wird als $\begin{matrix} R-CO \\ R-CO-O \end{matrix} \!\!> O <\!\! \begin{matrix} K \\ H \end{matrix}$ formuliert.

Wenn man eine kleine Menge einer Mineralsäure einer konzentrierten Lösung von Kaliumbenzoat zufügt, ist der Niederschlag nicht reine Benzoesäure, sondern saures benzoesaures Kalium. *T. S. Price.*

Bücherschau.

Die moderne Salpeterfrage und ihre voraussichtliche Lösung. Vom wirtschaftlichen und technischen Standpunkte dargestellt von O. Thiele. VIII + 37 S. Tübingen, Lauppsche Buchhandlung 1904. Preis M. 1.—.

Durch die bevorstehende Erschöpfung der Chilenischen Salpeterlager entsteht die Frage, wie die Bedürfnisse der Landwirtschaft einerseits nach gebundenem Stickstoff, die der Industrie und der Heeresverwaltungen anderseits nach Salpetersäure künftig befriedigt werden sollen. Der Verf. kommt zu dem Schlusse, dass die Bedürfnisse der Landwirtschaft durch den von Frank und Pfleger erfundenen „Kalkstickstoff" (unreines Calciumcyanamid), für welchen atmosphärischer Stickstoff benutzt wird, befriedigt werden könnten, während anderseits die Salpetersäure nach dem vom Ref. erfundenen katalytischen Verfahren aus Ammoniak wird hergestellt werden können. *W. O*

Aus Justus Liebigs Lehr- und Wanderjahren. Ein Gedenkblatt zu seinem 100. Geburtstage von E. v. Meyer. Leipzig, J. A. Barth 1903. Preis M. —.60.

Das kleine Schriftchen enthält eine Anzahl Nachrichten aus Liebigs jüngerm Leben, grossenteils nach seinen eigenen, bereits anderweit veröffentlichten Worten, bzw. denen der Zeitgenossen. *W. O.*

Über die ferromagnetischen Eigenschaften von Legierungen unmagnetischer Metalle von Fr. Heusler und unter Mitwirkung von F. Richarz, W. Stark und E. Haupt (Schriften der Ges. z. Bef. d. ges. Naturwissensch. zu Marburg, 13, V). Marburg, Elwertsche Verlagsbuchhandlung 1904. Preis M. 2.20.

Von dem Erstgenannten ist die merkwürdige Tatsache entdeckt worden, dass Mangan mit Aluminium, Zinn, Arsen, Antimon und Wismut magnetische Legie-



rungen ergibt, die auch beim Zusatz von Kupfer magnetisch bleiben und ähnlich den andern magnetischen Metallen bei höherer Temperatur Umwandlungspunkte zeigen, bei denen sie unmagnetisch werden. Auf Veranlassung des Entdeckers haben die andern Autoren die magnetischen Eigenschaften einiger dieser Legierungen messend untersucht. Allgemeine Ergebnisse haben sich hierbei noch nicht feststellen lassen.

Eine mögliche Deutung dieser merkwürdigen Tatsachen ist, dass Mangan entsprechend seiner Ähnlichkeit mit dem Eisen eine ferromagnetische Modifikation bilden kann, die bei dem reinen Metall bisher nicht beobachtet worden ist, bei den Legierungen dagegen entsteht. Ob dies der Fall ist, würde sich z. B. durch Dichtemessungen oder durch mikroskopische Untersuchung geeignet geätzter Schliffe ermitteln lassen. *W. O.*

Recueil d'Expériences élémentaires de Physique publié avec la collaboration de nombreux physiciens par H. Abraham. I. partie: travaux d'atelier; géométrie et mécanique; hydrostatique; chaleur. 247 S. Paris, Gauthier-Villars 1904. Preis 3 fr. 75.

Das vorliegende Bändchen enthält zahlreiche anschauliche und mit geringen Mitteln ausführbare Versuche in sachgemässer Beschreibung. Da viele von diesen in Deutschland wenig bekannt sein dürften, so ist die Durchsicht namentlich den Lehrern an Schulen, die über geringe Mittel verfügen, sehr zu empfehlen, zumal der Preis des Werkes sehr niedrig ist. Auch für den Physikochemiker findet sich mancherlei, z. B. eine Anzahl sehr anschaulicher Versuche über Oberflächenspannung.

Der zweite, unter der Presse befindliche Band wird Akustik, Optik und Elektrizität enthalten. *W. O.*

Die für Technik und Praxis wichtigsten physikalischen Grössen in systematischer Darstellung von O. Linders. XII + 396 S. Leipzig, Jäh & Schunke 1904. Preis geb. M. 10.—.

Das Unternehmen, das der Verf. hiermit der Öffentlichkeit vorlegt, ist in hohem Masse verdienstlich, was seinen Zweck anlangt. Es wird angestrebt, eine systematische und zweckmässige Bezeichnungsweise aller in den messenden Wissenschaften vorkommenden Grössen durchzuführen. Für diesen Zweck wird eine Synopsis der Namen dieser Grössen in deutscher, englischer, französischer und schwedischer Sprache und sodann eine systematische Darstellung und Definition derselben gegeben, wobei gleichzeitig vorschlagsweise eine bestimmte Bezeichnung durchgeführt wird. Mit Recht erwartet der Verf. indessen die allgemeine Durchführung erst von der Tätigkeit einer internationalen Vereinigung.

In der Entwicklung der Grössenbeziehungen und insbesondere in der Bestimmung ihrer „Dimensionen" nach dem cgs-System findet man die vielfach hervorgehobenen Inkonsequenzen und versteckten Scheinvereinfachungen wieder, auf welche der Berichterstatter so oft schon hat hinweisen müssen. Sie rühren auch hier wieder daher, dass der Verf. nicht eingesehen hat, dass ausserhalb der Mechanik sich keine physikalische Grösse mit drei Grundgrössen allein definieren lässt; es ist überall noch eine vierte erforderlich, und sie wird auch jedesmal durch eine besondere Annahme oder Festsetzung hineingebracht. Gleichfalls zu

beanstanden sind die Darlegungen Seite 38, wo übersehen worden ist, dass die Masse ausschliesslich kinetisch zu definieren ist, und dass die Gravitationserscheinungen mit dieser Definition nichts zu tun haben. Wie gewöhnlich rührt die Verwirrung wieder daher, dass Masse gleich Menge der Materie oder des Stoffes gesetzt wird.

Es ist offenbar, dass eine internationale Einigung ziemlich hoffnungslos ist, solange Klarheit über diese fundamentalen Punkte nicht allgemein besteht.

W. O.

Bunseniana. 39 S. Heidelberg, C. Winter 1904. Preis M. —.80.

Ein gänzlich wertloses Machwerk, unwürdig des grossen Mannes, mit dessen Namen es in die Welt geschickt worden ist, und unwürdig der Verlagshandlung, die es verbreitet hat. *W. O.*

Kesselhaus- und Kalkofenkontrolle von J. Seyfert. Zweite, vermehrte Auflage. XII + 152 S. Magdeburg und Wien, Schallehn & Wollbrück 1904. Preis M. 8.—.

Der Inhalt dieses Buches lässt sich aus dem Titel nur undeutlich ersehen. Es handelt sich um die genaue und eingehende Beschreibung aller analytischer und sonst messender Operationen, welche für den Betrieb einer Dampfkesselanlage, sowie einer Saturationsanlage für Zuckerfabriken erforderlich sind. Zugrunde sind der Darstellung die gasanalytischen und sonstigen Apparate von W. Hempel gelegt. Der reiche und mannigfaltige Inhalt ergibt sich aus der folgenden Übersicht: Probenehmen und Abmessen des Gasgemisches; Absorptionsmittel und -pipetten; die Kohlensäurepipetten; die Sauerstoffpipette mit Phosphorfüllung; die Pipette für Kohlenoxyd; für schwere Kohlenwasserstoffe; die Sauerstoffpipette mit Pyrogallol; die Entnahme der Rauchgase; die Entnahme des Saturationsgases; Analyse des gebrannten Kalks; Aspiratoren zur dauernden Entnahme der Rauchgase; Zusammensetzung, Kohlensäuregehalt und Temperatur der Rauchgase; der Schornstein; Verbrennungswärme; Kohlensäuregehalt und Temperatur der Rauchgase; der Nutzeffekt von Feuerungsanlagen; Wertbestimmung der Heizmaterialien aus der Elementaranalyse; Verkokungsprobe; kalorimetrische Heizwertbestimmung; Heizwertbestimmung durch Verdampfungsversuche; Analysen einiger Heizmaterialien; Verbesserungen und Nachträge.

Die Beschreibungen der Apparate und Operationen stammen aus der technischen Praxis; ihre wissenschaftliche Zuverlässigkeit ist durch eine Vorrede von W. Hempel gewährleistet. Das Buch wird daher nicht nur dem Praktiker, für den es in erster Linie bestimmt ist, zuverlässige Anleitung geben, sondern nicht minder wertvolle Anregung dem Lehrer, der die künftigen Praktiker auszubilden hat. Letzteres allerdings nicht in dem Sinne, dass er nun gerade die Methoden in der hier beschriebenen Ausführungsform ausschliesslich lehren wird, wohl aber in dem, dass durch die praktische Anwendung die Methoden eine sehr erhebliche Ausbildung im Sinne ihrer Zweckmässigkeit und Zuverlässigkeit zu erfahren pflegen, so dass hier die Richtung angegeben ist, welche auch die wissenschaftliche Messkunst einhalten darf und muss. *W. O.*

Zur Geschichte der aromatischen Diazoverbindungen von A. Eibner. X + 267 S. München und Berlin, R. Oldenbourg 1903. Preis M. 6.—.

Der Sinn und Geist, in welchem diese geschichtlich-methodische Studie abgefasst ist, entspricht so sehr dem, was der Berichterstatter für richtig und erspriesslich hält, dass er nichts besseres zu tun weiss, als einige der in der Vorrede vom Verf. dargelegten Gesichtspunkte wörtlich wiederzugeben.

„Wenn ein Kapitel wissenschaftlicher Forschung gleicherweise interessant ist für Forscher und Lernende wegen der Schwierigkeiten, die das Material bot, wegen der Überwindung derselben durch vollendete Experimentierkunst, weiter durch die weitgehende Anwendung der Phantasie zur Weiterführung des durch erstere gebahnten Weges, und endlich infolge der Zuhilfenahme neuer umfassender Theorien zur endgültigen Lösung des Problems, so erscheint gerade das der aromatischen Diazoverbindungen als ein solches, da es die erwähnten Momente des Interesses in sich vereinigt. Ganz besonders in letzter Hinsicht wirkte das Studium dieser Körperklasse aufklärend, indem es u. a. zeigte, dass der früher fast ausschliesslich betretene, rein chemische Weg der Analyse und Synthese nicht hinreicht, um die Fragen nach der Konstitution, bzw. Konfiguration tautomerer Atomkomplexe zu lösen, sondern dass es sehr allgemein, und insbesondere in Fällen, in welchen die fraglichen Stoffe nicht als solche isoliert werden können, erst mit Hilfe physikalischer Methoden und Theorien gelingt, derartige Probleme zu lösen. . . . Das Problem der aromatischen Diazoverbindungen vermehrte und erweiterte ausserdem die Beziehungen zwischen den Disziplinen der anorganischen und der organischen Chemie auf der gemeinsamen Grundlage von Arrhenius' Dissociationstheorie in glücklichster Weise und in einer Ausdehnung, wie sie vorher nicht bekannt war. Die Anwendung dieser Theorie zur Erklärung des Wesens jener halb anorganisch zu nennenden Verbindungen, welche infolge besonderer Anordnung ihres anorganisch zu nennenden Teils metallartigen Charakter zeigen können, obwohl fast nur negative Elemente oder Gruppen hierbei in Betracht kommen, führte in der Tat dies anfangs als analogielos betrachtete Verhalten auf bekannte Verhältnisse zurück und wird in Zukunft auch in ähnlichen Fällen Licht bringen, von welchen van 't Hoff mit Bezugnahme auf die Jodoniumverbindungen sagte, dass dort nur der wundervolle Instinkt des Chemikers den Weg zu finden wisse."

„Ernsteste Bedeutung aber gewinnt dies Kapitel der organischen Chemie dadurch, dass wir aus ihm ersehen, wie der organische Chemiker unserer Tage in manchen Fragen aus dem Stadium des Meinens und Schätzens allmählich in das des exakten Wissens durch Messen zu gelangen vermag. Die Physiognomie unserer heutigen Chemie scheint daher mit der jener längst vergangenen Zeiten einige Ähnlichkeit zu haben, als durch die Anwendung der Wage die Irrtümer der phlogistischen Zeit aufgedeckt zu werden begannen."

Wenn auch zu diesen Darlegungen hier und da einschränkende und abändernde Bemerkungen zu machen wären, insbesondere des Inhalts, dass auch der gegenwärtig erreichte Standpunkt in keiner Weise als ein endgültiger angesehen werden darf, so ist doch der Geist dieser ganzen Betrachtungsweise und auch die geschichtlich geführte Darstellung des Gebietes, in welcher sachgemäss vor allen A. Hantzsch im Vordergrunde steht, allseitig zu loben. Er zeigt, wie befruchtend die physikalische Bewegung in der Chemie auch in den Gebieten wirkt, aus denen sie von ausgezeichneten Vertretern dieses Forschungsgebiets als nicht zur „reinen" Chemie gehörig nach Kräften ferngehalten wird.

Endlich darf als bemerkenswert erwähnt werden, dass der Verf. des vorliegenden Werkes, das eines allgemeinen Interesses sicher sein darf, Privatdozent in München (an der technischen Hochschule) ist. *W. O.*

Grundriss der physikalischen Chemie von J. Traube. VIII + 360 S. Stuttgart, F. Enke 1904. Preis M. 9.—.

Bekanntlich hat sich der Verf. seit dem Beginn der neuern Entwicklung der allgemeinen Chemie bemüht, mehrere von deren Grundlagen als irrtümlich nachzuweisen und sie durch die Ergebnisse seiner eigenen Geistestätigkeit zu ersetzen. Soviel der Berichterstatter übersehen kann, ist diese Bemühung nicht sehr erfolgreich gewesen, weder was den objektiven Bestand der Wissenschaft, noch was die Anteilnahme anderer Forscher an diesen Wegen anlangt.

Auch in dem vorliegenden, für den Anfänger bestimmten Werke tritt die gleiche Richtung hervor. Zwar hat sich der Verf. bemüht, z. B. die von ihm als unrichtig angesehene Theorie von Arrhenius zunächst „objektiv" darzustellen, bevor er seine eigene Ansicht zur Geltung bringt; dies ist ihm aber nur unvollständig gelungen. So gibt er z. B. S. 249 an, dass Wijs durch Verseifung für die Dissociation des Wassers bei 25° $1{\cdot}2.10^{-7}$ gefunden hat, während Kohlrausch bei 18° aus der Leitfähigkeit $0{\cdot}78.10^{-7}$ bestimmt hat, und fährt fort: „Da die auf so verschiedenen Wegen gefundenen Zahlen von gleicher Grössenordnung sind" usw. Ein objektiver Berichterstatter hätte hinzufügen müssen, dass bei 25°, der Temperatur von Wijs' Messungen, aus der Leitfähigkeit die Zahl $1{\cdot}1 \times 10^{-7}$ sich ergibt, so dass es sich um mehr, als bloss Übereinstimmung der Grössenordnung handelt. Ebenso ist S. 248 dritter Absatz die Sache so dargestellt, als wäre von den Vertretern der Dissociationstheorie die allgemeine Gültigkeit der Affinitätskonstanten der Säuren für alle Lösungsmittel angenommen oder behauptet worden, während bekanntlich gerade von diesen die erforderlichen Einschränkungen experimentell und theoretisch erörtert worden sind.

Ganz unbegreiflich ist S. 190, Anmerkung, die Behauptung, dass die molekulare Leitfähigkeit von Nichtelektrolyten „gerade in grossen Verdünnungen vielfach wächst." Nichtelektrolyte nennt man bekanntlich solche Stoffe, welche keine Leitfähigkeit haben.

S. 320, Anmerkung wird behauptet, dass die Gleichung von Helmholtz (für die elektromotorische Kraft einer hydroelektrischen Kette) „nach der fundamentalen Feststellung von Richards eines Korrektionsgliedes bedarf, dessen Grösse von dem Unterschiede der spezifischen Wärme abhängt." Hier hat der Verf. nicht gesehen, dass die fragliche Gleichung diese Korrektion in der Tat enthält, und dass jene, auf Person und Kirchhoff zurückzuführende Beziehung zur spezifischen Wärme nur ein anderer Ausdruck für den Temperaturkoeffizienten der Reaktionswärme ist.

Wie aus diesen Beispielen, die sich leicht vermehren liessen, ersichtlich wird, kann man das vorliegende Werk nicht als zuverlässigen Führer dem Anfänger empfehlen. Die beim Verf. noch vielfach vorhandene wissenschaftliche Unklarheit würde auf den Schüler übergehen und bei ihm ähnliche bedenkliche Folgen hervorbringen.

Anzuerkennen ist, dass der Verf. für die gewöhnlich sogenannte chemische Mechanik hervorhebt, dass es sich hier um mehr als bloss ein Bild handelt, denn

die (isothermen) chemischen Gleichgewichte stellen in der Tat Gleichgewichte zwischen chemischer und mechanischer, nämlich Volumenenergie dar. Die gleiche Bemerkung findet sich in des Berichterstatters Grundriss der Allgemeinen Chemie von 1899, S. 251. *W. O.*

Leitfaden für das elektrotechnische und elektrochemische Seminar. Für Studierende der Elektrotechnik, Physik, Mathematik, physikalischen und Elektrochemie, Maschinenbaukunde, sowie für den in der Praxis stehenden Ingenieur und Chemiker, bearbeitet von M. Roloff und P. Berkitz. VIII + 296 S. Stuttgart, F. Encke 1904. Preis M. 6.—.

Dies nützliche Büchlein stellt eine Sammlung von Übungsaufgaben dar, die in solcher Gestalt mitgeteilt sind, dass an die Aufgabe die ausführliche Ausrechnung des Resultats geknüpft wird. Eine systematische Anordnung des Stoffs ist im elektrotechnischen Teile „aus naheliegenden Gründen" (welchen?) nicht eingehalten, im zweiten dagegen vorhanden.

Über den speziellen Wert und die Zweckmässigkeit eines solchen Werkes wird man schwerlich ein sachgemässes Urteil abgeben können, wenn man es nicht selbst beim Lehren oder Lernen erprobt hat. Dass die aus der Vorlesung oder dem Lehrbuche entnommenen Gesetze erst dann in das Eigentum des Schülers übergehen, wenn er von ihnen rechnerische oder praktische Anwendungen gemacht hat, ist eine allgemeine Erfahrung. Zweifelhaft kann man darüber sein, ob das blosse Rechnen im Seminar für den Zweck ausreicht; doch wird sich wohl meist der Unterricht so gestalten lassen, dass irgendwelche Messungen, wenn auch einfachster Art, zuerst dem Schüler eine Anschauung von der Wirklichkeit der von ihm zu berechnenden Erscheinungen gegeben haben.

Als methodischer Mangel muss der Fehler eines konsequenten Systems von Masseinheiten bezeichnet werden. *W. O.*

Radium. Eine allgemeinverständliche Beschreibung von S. Grujitsch. 24 S. Berlin, R. Kühn 1904. Preis M. —.50.

Die allgemeinen Verhältnisse des Radiums sind sachgemäss zusammengestellt, so dass zu Beanstandungen ausser nach der sprachlichen Seite kein besonderer Anlass vorliegt. Seite 20, Zeile 2 von oben muss es Eis statt Energie heissen. *W. O.*

Lehrbuch der Stereochemie von A. Werner. XVI + 474 S. Jena, G. Fischer 1904. Preis M. 10.—.

Die stereochemische Betrachtung hat sich, wie man auch über ihre methodische Berechtigung urteilen mag, als ein überaus fruchtbares Mittel zur Belebung der experimentellen Forschung erwiesen. So wird man selbst eine wiederholte Behandlung des Gegenstandes in seiner Allgemeinheit sich gern gefallen lassen und die übersichtliche und systematische Zusammenstellung des auf diesem weitschichtigen Gebiete gesammelten Tatsachenmaterials, wie sie in dem vorliegenden Werke in tadelfreier Weise vorliegt, als einen wertvollen Beitrag zu unserer Wissenschaft willkommen heissen. Der Verf. hat die Erforschung der hier vorliegenden Probleme zu seiner Lebensarbeit gemacht, und so ist denn auch das vorliegende Buch eine sehr zuverlässige und vollständige Darstellung des Gebietes.

Auch der vielfach unbestimmte und mehr als hypothetische Charakter der hier angewendeten Denkmittel tritt sachgemäss zutage, sei es, dass ihn der Verf. gelegentlich selbst zum Ausdruck bringt, sei es, dass er dem unbefangenen Leser aus der Beschaffenheit der benutzten „Beweise" sich von selbst aufdrängt.

W. O.

Gesammelte Abhandlungen von Robert Bunsen. Im Auftrage der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie herausgegeben von W. Ostwald und M. Bodenstein. Drei Bände. Leipzig, Wilhelm Engelmann 1904. Preis M. 50.—.

Als die Deutsche Elektrochemische Gesellschaft den Entschluss fasste, sich den Namen der Deutschen Bunsen-Gesellschaft zu geben, hat sie gleichzeitig die Pflicht empfunden, die enge Beziehung, in welche sie dadurch sich zu dem grossen Meister setzte, auch praktisch zu betätigen. Hierfür konnte in der Tat kein besseres Mittel gewählt werden, als das, die Werke des Meisters in handlicher und doch würdiger Form allen denen zugänglich zu machen, die aus diesem unerschöpflichen Born wissenschaftlicher Anregung ihre eigenen Arbeiten befruchten wollen. So wurden die oben angegebenen Herausgeber mit der Ausführung des Gedankens betraut, und das Ergebnis liegt in Gestalt dreier starker Bände in Grossoktav vor uns, deren Preis bei dem Umfange von fast zweitausend (genau 1953) Seiten nebst zahlreichen Tafeln äusserst mässig genannt werden muss. Es werden daher nur wenige Jünger unserer Wissenschaft es sich versagen müssen, ihre Bibliothek um diese in jeder Beziehung klassischen Arbeiten zu bereichern, um aus ihnen nach Form wie Inhalt ein Vorbild für ihre eigene Tätigkeit zu entnehmen.

Die Arbeit der Herausgeber hat sich gemäss der letztwilligen Verfügung des Meisters, durch welche die Vernichtung des schriftlichen Nachlasses angeordnet und eine Veröffentlichung privater Briefe verbeten wurde, auf eine möglichst vollständige Zusammenstellung der gedruckten Arbeiten und eine Wiedergabe dreier bald nach Bunsens Tode erschienener biographischer Darstellungen (von Roscoe, Rathke und Ostwald) beschränken müssen. Indessen dürfte doch durch diese von ganz verschiedenen Standpunkten aus unternommenen Versuche einer Würdigung der Person und des Werkes des Meisters ein einigermassen zureichendes Bild seines Wesens der Nachwelt gesichert sein. *W. O.*

Osmotischer Druck und Ionenlehre in den medizinischen Wissenschaften, zugleich Lehrbuch physikalisch-chemischer Methoden von H. J. Hamburger. Band II. X + 516 S. Wiesbaden, J. F. Bergmann 1904. Preis M. 16.—.

Nachdem der allgemeine Charakter des vorliegenden Werkes bei Gelegenheit des ersten Bandes bereits (**41**, 243) gekennzeichnet worden ist, kann sich der Berichterstatter darauf beschränken, den Inhalt des zweiten Bandes kurz anzugeben. Es enthält die Kapitel: Osmotische Verhältnisse des zirkulierenden Blutes unter verschiedenen experimentellen Eingriffen. Lymphbildung. Ödem und Hydrops. Resorption in serösen Höhlen und Bindegewebsspalten. Resorption in mit Epithel ausgekleideten Höhlen. Physikalisch-chemische Untersuchung des Harns und ihre Anwendung in der Pathologie. Die Nierentätigkeit aus physiologischem Gesichts-

punkte. Anderweitige Sekrete und deren Absonderung. Physikalisch-chemische Untersuchung von Verdauungs- und andern Prozessen.

Wiederum findet sich ein überreiches Beobachtungsmaterial zusammengetragen und systematisch verarbeitet, wozu viele eigene Untersuchungen des Verf. kommen. Ein dritter Band, dessen Manuskript bereits vorliegt, wird das wertvolle Werk abschliessen. *W. O.*

Lehrbuch der technischen Physik von H. Lorenz. Zweiter Band: Technische Wärmelehre. München und Berlin, H. Oldenburg 1904. XIX + 544 S. Preis M. 13.—.

Nach der ausführlichen Anzeige (45, 637) des ersten Bandes dieses Werkes wird es ausreichen, von dem vorliegenden den Inhalt kurz anzugeben und daran einige Bemerkungen zu knüpfen. Die Kapitelüberschriften sind: Das Energieprinzip und das statische Verhalten vollkommener Gase. Bewegungserscheinungen vollkommener Gase. Das Entropieprinzip und das Verhalten gesättigter Dämpfe. Das Verhalten unvollkommener Gase oder überhitzter Dämpfe. Chemische Zustandsänderungen (Thermochemie). Die Bewegung der Wärme. Abriss der geschichtlichen Entwicklung der Wärmelehre.

Wie man sieht, handelt es sich um einen Lehrinhalt, dessen Bemeisterung für den Physikochemiker ebenso wichtig ist, wie für den Ingenieur und seine Behandlung vom Standpunkte des ausführenden Praktikers hat den besondern Vorzug, dass dem Lernenden die experimentelle Bedeutung der rechnerischen Operationen viel eindringlicher klar gemacht wird, als dies bei der üblichen abstrakt-mathematischen Behandlung der Thermodynamik der Fall zu sein pflegt. Besonders nützlich ist in dieser Beziehung die hier durchgeführte ausgiebige Anwendung des Temperatur-Entropiediagramms, von dessen pädagogischem Werte sich der Berichterstatter noch in jüngster Zeit wiederholt zu überzeugen Gelegenheit hatte.

S. 153 sind die Darlegungen über die unbeschränkte Umwandlungsmöglichkeit der mechanischen Energie in die andern Energieformen zwar in Übereinstimmung mit dem Üblichen (auch der Ref. hat sich solche Darstellungen früher zu Schulden kommen lassen), aber trotzdem ganz unrichtig. Man braucht nur einmal zu versuchen, etwa die mechanische Energie der fortschreitenden Bewegung der Erde in andere Formen verwandeln zu wollen, um sich zu überzeugen, dass diese Umwandlung ebenso von Intensitätsunterschieden abhängig ist, wie bei der Wärme. *W. O.*

Anleitung zum Glasblasen von H. Ebert. Dritte, vielfach umgearbeitete und erweiterte Auflage. XII + 120 S. Leipzig, J. A. Barth 1904. Preis M. 2.40.

Den Lesern dieser Zeitschrift dürfte das vorliegende Buch meist aus eigenem Gebrauche so gut bekannt sein, dass eine besondere Anzeige der vorliegenden dritten Auflage nicht nötig erscheint. Denen, die es noch nicht kennen, sei seine Anschaffung dringend angeraten; hat doch jüngst kein anderer, als Ramsay bei wichtiger Gelegenheit die Kunst des Glasblasens als schlechthin unentbehrlich für jeden Chemiker, also auch für jeden Physikochemiker bezeichnet. *W. O.*

Die Einheit der Naturkräfte in der Thermodynamik. Eine mathematisch-physikalisch-spekulative Ableitung der chemischen, elektrischen und rein mechanischen Sonderkräfte, einschliesslich der Schwerkraft aus der kinetischen Energie bewegter unelastischer Körper- und Ätheratome von R. Wegner. VIII + 138 S. Leipzig, Veit & Co. 1904. Preis M. 4.—.

Auch diese Schrift ist einer von den zahllosen, mit unzulänglichen Mitteln und Kenntnissen unternommenen Versuchen, aus der Annahme von Körper- und Ätheratomen alle Erscheinungen des Weltalls zu „erklären". Die Aufweisung der vom Verf. begangenen Irrtümer dürfte zwecklos sein, da dieser in der Vorrede erklärt: Die Zeit wird kommen, in der die von mir entwickelte Theorie auf der ganzen Linie gesiegt haben wird. *W. O.*

Das Radium. Seine Darstellung und seine Eigenschaften von J. Danne. 84 S. Leipzig, Veit & Co. 1904. Preis M. 2.40.

Der Verf. dieses Werkchens ist Assistent bei den Curies und somit in der Lage, aus eigener Anschauung und Erfahrung über den merkwürdigen Stoff zu berichten, der die Aufmerksamkeit weitester Kreise wie kein anderer auf sich gezogen hat. Der Inhalt zerfällt in folgende Kapitel: Geschichtliches. Messung der Strahlungsintensität der radioaktiven Substanzen. Extraktion der Radiumsalze. Eigenschaften der Radiumsalze. Die Strahlung der Radiumsalze. Die durch die Strahlung erzeugten Effekte. Die induzierte Aktivität und die Emanation. Eigenschaften der Emanation. Natur der durch die Radiumsalze erzeugten Erscheinungen. — Eine Literaturzusammenstellung macht den Beschluss. Das Büchlein ist interessant zu lesen und gut ausgestattet. *W. O.*

Gravitation als Folge einer Umwandlung der Bewegungsform des Äthers im Innern der wägbaren Materie von Dr. Hiber. 44 S. München, G. Franzsche Hofbuchhandlung 1903. Preis M. 2.—.

Der Titel sagt bereits, was der Leser zu erwarten hat. Es ist vollständig rätselhaft, wie dieser Gedanke, der jährlich mindestens in fünfzig Schriften auszuführen versucht wird, immer wieder von den Autoren als neu angesehen wird, und wie die vollendete Erfolglosigkeit der bisherigen Versuche auf diesem Gebiete die Nachfolger nicht zur Besinnung bringt. Einer künftigen Zeit werden diese Bestrebungen vorkommen, wie uns die alchemistischen Bemühungen. Dass aber so viele Männer, die eine naturwissenschaftliche Bildung erhalten haben, ihre Kräfte auf derartige vergebliche Arbeit wenden, weist auf einen grossen Fehler in der heutigen Art und Weise, die Elemente der Wissenschaft zu lehren, hin. Welches dieser Fehler ist, braucht der Berichterstatter den Lesern dieser Zeitschrift nicht erst zu sagen. *W. O.*

Druckfehlerberichtigung zu Bd. **50**, Heft 1.

Seite 14, zweiter Absatz, Zeile 4, soll es anstatt Natriumalkoholatlösungen (Tabelle 36. links) heissen: Alkohole (Tabelle 26, links).



Über die Diffusion von Salzen in Lösung.

Von

J. C. Graham, B. Sc.[1]).

(Mit 6 Figuren im Text.)

In den Proc. of the Royal Society[2]) erschien eine sehr kurze Abhandlung über eine Methode, die Diffusionsgeschwindigkeit von Salzen in Lösung mit Hilfe einer von Fouriers Gleichungen zu bestimmen. Seit dem Erscheinen dieser Veröffentlichung habe ich nun eine beträchtliche Anzahl von Versuchen mit einem verbesserten Apparate angestellt und auch, wie ich hoffe, einige Bedenken, die über die Zuverlässigkeit der Methode aufsteigen könnten, beseitigt.

Die Methode besteht darin, dass man eine Flüssigkeitssäule, die irgend ein Salz gelöst enthält, mit einer Säule reinen Wassers von gleichem Durchmesser in Berührung bringt, so dass zu Anfang des Versuches sich die beiden Flüssigkeiten nicht an ihrer Berührungsstelle mischen, und dass man dann, nach dem Verlauf einer angemessenen Zeit, in der die Diffusion stattgefunden hat, die Salzgewichte im Einheitsvolumen für die verschiedenen Stellen, ober- und unterhalb von der eigentlichen Berührungsstelle bestimmt. Dann berechnet man aus den so gefundenen Gewichten mittels einer von Fouriers Gleichungen die Geschwindigkeit, mit der das Salz diffundiert war.

Fig. 1 zeigt die Konstruktion des Apparates.

A ist ein zylindrisches Glasgefäss, das eine lichte Weite von ungefähr 125 mm hat, und dessen zylindrischer Teil etwa 300 mm lang ist. B ist ein Rohr, durch das man zunächst Wasser einfliessen lässt, bis A gefüllt ist. C ist ein kurzes Stück Glasrohr, das das obere Ende der Röhre D umgibt. Das obere Ende des Rohres E führt in das Rohr F, dessen unteres Ende später durch einen Kork verschlossen wird. Das andere Ende von E führt nach oben zu dem Überlauf G. H ist ein Schwimmer nach Erdmann in einem graduierten Rohr und dient dazu,

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von Wa. Ostwald. Das Original ist: „The Diffusion of Salts in Solution“. London, Harrison and Sons.

[2]) Band **72,** (1903).



den Inhalt des Gefässes A zu bestimmen. J ist auch ein geteiltes Rohr mit einem Schwimmer, auf dessen Zweck ich später zurückkommen werde.

Wenn das Gefäss A mit Wasser gefüllt ist, schliesst man den Hahn X_4 und lässt die Lösung des zu untersuchenden Salzes in den Trichter K tropfen, von wo sie langsam durch das Rohr B in das Gefäss A fliesst und aus diesem das Wasser zwischen dem untern Ende und der mit „erster Flüssigkeitsstand“ bezeichneten Marke verdrängt. Die ersten Mengen der Lösung, die durch das Rohr B niederfliessen, mischen sich einigermassen mit dem Wasser in diesem Rohr; wenn aber diese verunreinigte Menge bis zu der ersten Marke emporsteigt, so läuft sie auch durch das Rohr E ab, und zuletzt ist die Flüssigkeit unter der ersten Marke die Lösung von normaler Konzentration, und die über der ersten Marke ist völlig reines Wasser.

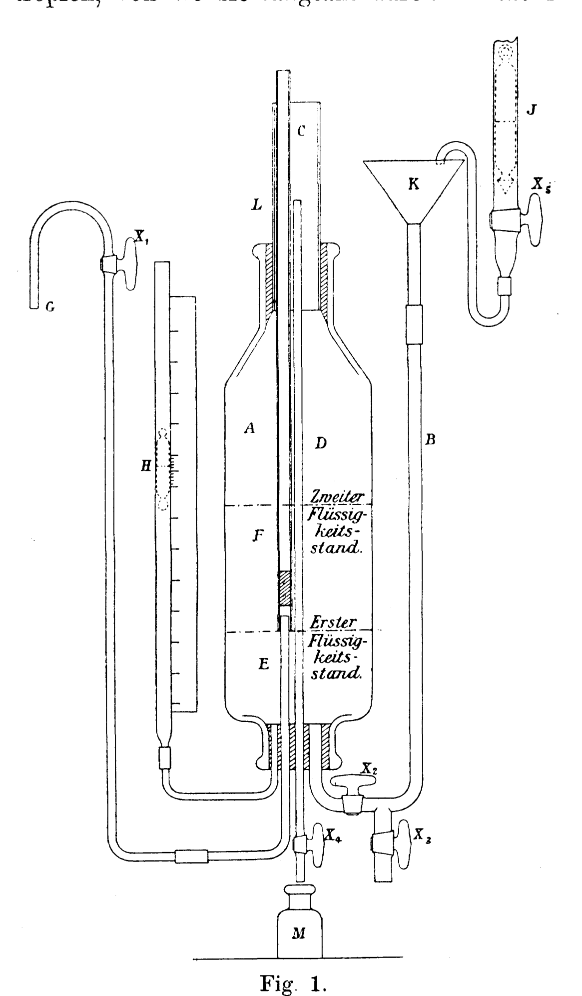


Fig. 1.

Nun schliesst man Hahn X_1 und öffnet Hahn X_4. Je mehr Lösung man nun durch das Rohr B einfliessen lässt, desto mehr wird die Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten sich der mit „zweiter Flüssigkeitsstand“ bezeichneten Marke nähern, wobei das verdrängte Wasser durch das Rohr D hinabfliesst. Dann überlässt man den Apparat z. B. eine Woche lang sich selbst, solange die Diffusion erfolgen soll.

Der Zweck der nächsten Operation ist, den Inhalt von A schichtweise, in kleinen Portionen abzulassen, um so die Dichte jeder Schicht über und unter dem zweiten Flüssigkeitsstande feststellen zu können.

Nehmen wir an, wir wollten Schichten von je 2·5 mm Dicke abzapfen, und vierundzwanzig Schichten sollten über, und vierundzwanzig unter dem zweiten Flüssigkeitsstande entnommen werden.

Mittels des Schwimmers H ist festgestellt worden, dass eine Schicht von 2·5 mm Dicke einen Raum von 32·2 ccm einnimmt. Dann haben 24 Schichten einen Rauminhalt von 772·8 ccm. Der ganze Inhalt des Gefässes A über der zweiten Marke wurde zu 1450 ccm bestimmt. Die Differenz beträgt 677·2 ccm; und wenn ungefähr diese Menge von einer etwas dichtern Lösung, als die zu untersuchende, durch das Rohr B einfliessen gelassen wird, so wird die 24. Schicht über der zweiten Marke ungefähr bis zum Punkt L gestiegen sein. (Es ist unwesentlich, ob dies genau zutrifft oder nicht.) Das durch diesen Vorgang verdrängte Wasser fliesst durch das Rohr D herab. Wenn jetzt 32·2 ccm der dichtern Flüssigkeit mittels des Schwimmers und des graduierten Rohres J abgemessen und durch das Rohr B herabfliessen gelassen werden, so wird eine 2·5 mm dicke Schicht verdrängt, die durch das Rohr D in die Flasche M abfliesst. Auf gleiche Weise werden die übrigen 47 Schichten verdrängt, in Flaschen aufgefangen und zur Messung aufbewahrt.

Fig. 2.

Der Grund, um dessen willen das Rohr E bis in das Ende des Rohres F geführt wurde, ist, zu verhindern, dass die zum Hinaufschieben der Schichten notwendige schwere Flüssigkeit in das Rohr E fliesst, dessen Inhalt nach oben hin verdrängt und so Wirbel erzeugt. Aber ich weiss nicht, ob das Rohr F notwendig ist. Der Hauptzweck, weswegen man die Berührungsschicht der beiden Flüssigkeiten hebt, ist, die Diffusion dann statthaben zu lassen, wenn der Querschnitt der Flüssigkeit überall, über wie unter der Berührungsstelle gleich ist.

Jede der Lösungen in den 48 Flaschen, und eine Probe der ursprünglichen Lösung wurde dann in einem Sprengelschen Pyknometer gewogen. Es wurde die von Ostwald angegebene Form benutzt, wie sie Figur 2 zeigt.

Diese Form des Pyknometers kann sehr zweckmässig gefüllt und entleert werden, wie es Ostwald in seinen physikochemischen Mes-

sungen[1]) beschreibt; und wenn das Rohr *a* ein Thermometerrohr ist, und nach der Bestimmung der Temperatur beim Füllen Temperaturschwankungen sorgfältig vermieden werden, so ergibt es ausserordentlich genaue Resultate.

Das Gesamtgewicht des Pyknometers selbst, des Drahtes, der zum Aufhängen desselben an die Wage diente, sowie seines Inhalts, wenn es mit destilliertem Wasser von 15° gefüllt wurde, betrug 54·7102 g.

Das Verfahren beim Zeichnen der Kurve, worauf ich noch später zurückkommen werde, war das folgende: Nehmen wir z. B. Chlornatrium an:

Das Sprengelsche Pyknometer wog:

gefüllt mit der ursprünglichen Lösung	55·4749 g
gefüllt mit der Lösung aus Flasche Nr. 48	55·4630 g
gefüllt mit der Lösung aus Flasche Nr. 47	55·4593 g
usw.	

Von jedem dieser Gewichte wurden 54·7102 g abgezogen, und es ergab sich also für die ursprüngliche Lösung 0·7647 g, für Nr. 48 0·7528 g, für Nr. 47 0·7491 g usw.

Die Gewichtszahl der ursprünglichen Lösung, nämlich 0·7647 g, wurde senkrecht als Einheit angetragen; und in gleichen horizontalen Abständen, die die Dicke jeder Schicht bedeuten, wurden im selben Massstab die Werte 0·7528 g, 0·7491 usw. angetragen. Willkürlich nahm ich 300 mm, senkrecht gemessen, als Einheit. Dann wurde Nr. 48 zu 295·4 angetragen u. s. w.; 10 mm horizontal gemessen stellen die Dicke jeder Schicht dar; dies, um die Kurve auszurecken, da sich die Messungspunkte zu sehr gedrängt haben würden, wenn die horizontalen Abstände nur 2·5 mm gewesen wären.

Statt jede der Zahlen mit $\frac{300\text{ mm}}{0{\cdot}7647\text{ g}}$ zu multiplizieren, um so die gesuchten Zahlen zum Antragen im richtigen Massstabe zu erhalten, kann man dieselben schneller und doch mit genügender Genauigkeit finden, wenn man jede dieser Zahlen horizontal anträgt, im Punkte 0·7647 g eine senkrechte Ordinate von 300 mm Länge errichtet und dann den so gefundenen Punkt durch eine abfallende Linie mit dem Nullpunkt auf der Horizontalen verbindet. Die Länge der vertikalen Ordinaten kann dann sofort aus der Zeichnung abgelesen werden.

Die Kurve erhält man durch Antragen dieser Zahlen, wie es in verkleinertem Massstabe Fig. 3 zeigt. Der Massstab sollte hier auf die Hälfte verkleinert sein, d. h. auf 150 mm statt 300 mm lotrecht; und

[1]) W. Ostwald, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen, übersetzt von J. Walker, S. 93.

auf 5 mm wagerecht für die Dicke jeder Schicht, aber in Wirklichkeit ist die Abbildung in kleinerm Massstabe gezeichnet.

Der nächste Punkt ist, zu sehen, wie man die Diffusionsgeschwindigkeit aus dieser Kurve bestimmen kann.

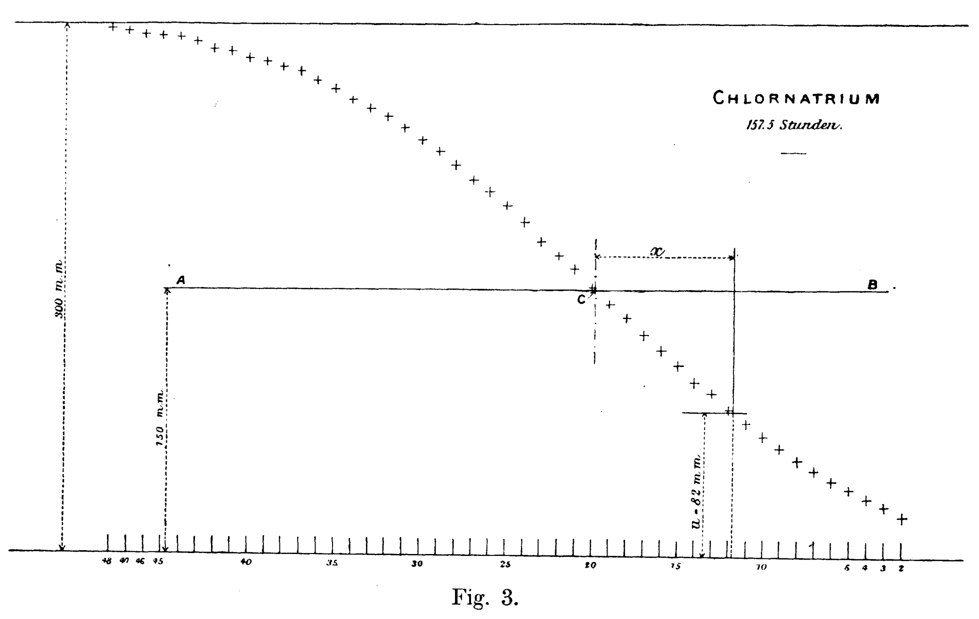


Fig. 3.

Zum Verständnis dieser Angelegenheit ist es erforderlich, Fouriers Gleichung und den Weg, auf dem er sie bei Gelegenheit einer Untersuchung über Wärmeleitung fand, kennen zu lernen. Er betrachtete den Fall zweier sehr langer Stäbe, die Ende an Ende in vollständiger Berührung lagen. Der eine von beiden war z. B. auf 1° erwärmt, der andere hatte 0°, und beide befanden sich in dem hypothetischen Zustande, dass keiner an die umgebende Luft Wärme abgebe, noch von derselben welche aufnähme. Wenn K das Mass der Leitfähigkeit ist[1]), so wird die Wärme durch die Berührungsstelle der Balken vom heissen zum kalten wandern, wie es folgender Differentialgleichung entspricht:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{K}{CD} \cdot \frac{\partial^2 u}{\partial x^2},$$

in der u die Temperatur jedes der beiden Balken nach Verlauf der Zeit t im beliebigen Abstande x von der Berührungsstelle bedeutet. C ist die spezifische Wärme des Körpers, D die Dichte, und als Wärmeeinheit gilt die Wärmemenge, die erforderlich ist, eine Gewichtseinheit Wasser um eine Temperatureinheit zu erwärmen.

[1]) Welches dies Mass ist, wird noch später ausgeführt werden.

Fourier löste diese Gleichung auf folgende Weise auf:

$$u = {}^1/_2 + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left\{ \frac{x}{2\sqrt{\frac{Kt}{CD}}} - {}^1/_3 \left(\frac{x}{2\sqrt{\frac{Kt}{CD}}} \right)^3 + \frac{1}{5 \cdot 2\,!} \left(\frac{x}{2\sqrt{\frac{Kt}{CD}}} \right)^5 - \frac{1}{7 \cdot 3\,!} \left(\frac{x}{2\sqrt{\frac{Kt}{CD}}} \right)^7 + \text{usw.} \right\}.$$

Diese Gleichung ergibt eine Kurve von der durch die Kreuzchen in Fig. 3 gezeigten Form.

Wenn nun Fouriers Einheiten verändert werden, so, dass als Wärmeeinheit die Wärmemenge gilt, die nötig ist, um ein Einheitsvolumen der fraglichen Substanz um eine Temperatureinheit zu erwärmen, dann kann man k für den Ausdruck $\frac{K}{CD}$ setzen, und die Gleichung lautet dann:

$$u = {}^1/_2 + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left\{ \frac{x}{2\sqrt{Kt}} - {}^1/_3 \left(\frac{x}{2\sqrt{Kt}} \right)^3 + \frac{1}{5 \cdot 2\,!} \left(\frac{x}{2\sqrt{Kt}} \right)^5 + \text{usw.} \right\}.$$

In dieser Form kann man die Gleichung in Byerlys Werk[1]) finden (wo er jedoch den Ausdruck a^2 an Stelle unseres k benutzt). Byerlys Verfahren zum Lösen der obigen Differentialgleichung ist auch kürzer, als Fouriers Lösung.

Wenn die Gleichung diese Form hat, so ist die Bedeutung von K (das das Mass der Leitfähigkeit für die betreffende Substanz ist) bestimmt als Anzahl der Wärmeeinheiten, die in der Zeiteinheit beim Einheitsquerschnitt durch die Längeneinheit hindurchgehen, wenn eine Differenz von einer Wärmeeinheit zwischen der Fläche, von der die Wärme ausgeht, und der, in die sie hineinfliesst, konstant gehalten wird.

Und diese Wärmeeinheit ist die Wärmemenge, die man braucht, um die Temperatur eines Einheitsvolumens der in Frage stehenden Substanz um eine Einheit zu erhöhen. Um dies in eine leichter verständliche Form zu bringen, wollen wir annehmen, dass ein Zentimeter die Längeneinheit sei. Dann ist ein Quadratzentimeter die Einheit des Querschnitts, und ein Kubikzentimeter ist die Volumeneinheit. Und wenn ein Grad Celsius die Temperatureinheit ist, dann ergibt sich die Definition von K als Anzahl der Wärmeeinheiten (eine solche Einheit steigert die Temperatur eines Kubikzentimeters der fraglichen Substanz um 1°), die in der Zeiteinheit durch einen Kubikzentimeter von der

[1]) Über die Fourierschen Reihen, S. 83.

einen Fläche zur gegenüberliegenden wandern, wobei die eine Fläche auf der Temperatur 1^0 konstant gehalten wird, während die Temperatur der andern dauernd 0^0 beträgt.

Kurz, K ist die Anzahl Wärmeeinheiten, die in der Zeit t durch den Einheitskubus von seiner heisseren Seite zur kalten fliessen, falls zwischen beiden eine Temperaturdifferenz von 1^0 besteht.

Natürlich können beliebige Einheiten angenommen werden, und alle werden für K, in diesen Einheiten ausgedrückt, denselben Wert ergeben.

Es ist nun ersichtlich, dass diese oben beschriebene Gesamtheit von Umständen, soweit man sehen kann, in bezug auf die Wärme identisch ist mit der, wenn man eine Säule einer Lösung, die eine Einheitsmenge Salz in Lösung hat, mit einer Wassersäule in Berührung bringt, die kein Salz gelöst enthält.

In diesem Falle können beliebige Längeneinheiten gewählt werden, z. B. 1 cm; aber an Stelle der Wärmeeinheit muss ein gewisses Gewicht Salz im Einheitsvolumen angenommen werden. Dann wird K die Anzahl dieser Gewichtseinheiten an Salz bedeuten, die in der Zeiteinheit durch den Kubikzentimeter Wasser hindurchgehen werden, wenn die Bedingung erfüllt wird, dass auf der einen Fläche des Würfels eine Gewichtseinheit Salz im Einheitsvolumen in Lösung ist, während sich auf der andern Fläche kein Salz gelöst befindet.

Wenn wir also z. B. eine Lösung haben, die 0·01 g eines beliebigen Salzes für jeden Kubikzentimeter Wasser in Lösung hat, und dann 0·01 als Einheit einführen, so würden wir, wenn K bekannt ist, mit Hilfe unserer Gleichung das Gewicht an Salz berechnen können, das sich zu irgend einer Zeit in irgend welcher Entfernung von der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten in einem Kubikzentimeter gelöst befindet.

Und umgekehrt könnten wir, wenn wir wissen, wieviel Gramme Salz in einem Kubikzentimeter der Lösung vor Beginn der Diffusion gelöst waren, und wenn wir durch Messung ermitteln, wieviel Gramme Salz in der Lösung an verschiedenen Abständen von der Berührungsstelle nach Verlauf einer beliebigen Zeit t vorhanden sind, aus unserer Gleichung K berechnen, und K würde dann in Ausdrücken entstehen, wie wir sie als Einheit gewählt haben; d. h. die vor Beginn der Diffusion in einem Kubikzentimeter Lösung gelöst vorhandene Anzahl Gramme.

Wir könnten deshalb in dem Fall der Lösung, mit der die Kurve in Fig. 3 gewonnen wurde, das Salzgewicht für den Kubikzentimeter



sowohl für die ursprüngliche oder Probelösung, wie auch für die Lösungen in jeder der 48 Flaschen bestimmen.

Aber, wir werden jetzt noch sehen, dass es unnötig ist, diese Rechnungen durchzuführen, da K ebensowenig von den in Lösung vorhandenen Gewichten abhängt, wie die Leitfähigkeit für Wärme von der wirksamen Wärmemenge. K hängt nur von den relativen Wärmemengen oder von den relativen gelösten Salzmengen, für die verschiedenen Entfernungen x, und zwar nur relativ ab, d. h. relativ zu der als Einheit angenommenen Menge oder für den Fall der Lösungen relativ zu dem vor Beginn der Diffusion im Kubikzentimeter vorhandenen Gewicht. Und deshalb ist es für die Bestimmung von K ein ebenso genaues Verfahren, Gewichte anzutragen, die den in den Einheitsvolumen vorhandenen Gewichten proportional sind, als die wirklich in den Einheitsvolumen vorhandenen Gewichte aufzuzeichnen.

Beim Zeichnen der in Fig. 3 zu sehenden Kurve waren die Gewichte, die wirklich angetragen wurden, die Gewichte des gefüllten Pyknometers (wobei die Flüssigkeit aus irgend einem der Fläschchen genommen wurde), minus das Gewicht des mit destilliertem Wasser gefüllten Pyknometers, und es soll jetzt erwiesen werden, dass diese Gewichte wirklich proportional den in den Einheitsvolumen vorhandenen Gewichten sind. Und wenn der Beweis dieser Behauptung befriedigt, so können wir (wie es auch in der Tat geschehen ist) diese relativen Gewichte an Stelle der im Einheitsvolumen gelösten Salzgewichte antragen. Der Beweis ist wie folgt:

Wenn 1 g eines Salzes, gleichgültig, ob es als Hydrat oder Anhydrid vorliegt, in 10 g Wasser gelöst wird (d. h. in 10 ccm Wasser), so beträgt das Volumen der Lösung nicht 11 ccm, sondern z. B. 10·3 ccm.

Um zu erfahren, ob 2 g desselben Salzes das Volumen des Wassers um das Doppelte, wie 1 g vermehrten, wurden eine Anzahl Versuche mit Chlornatrium angestellt, mit dem Ergebnis, dass man meiner Meinung nach korrekt aussprechen kann, dass jedenfalls bei Lösungen, denen bis zu 40 g Salz auf 1000 g zugefügt sind, die Volumenzunahme direkt proportional dem Gewicht des zugefügten Salzes ist (die Grösse dieser Volumenzunahme für das gelöste Gramm ist für die verschiedenen Salze verschieden.

Wir nehmen an, dass dies richtig ist, und nennen nun:

x das Gewicht jedes Salzes in Grammen, das 1000 ccm zugefügt wird;

y die Volumenzunahme in Kubikzentimetern, die durch das Hinzukommen eines Grammes von diesem Salze bedingt ist;

a das Volumen des Pyknometers bei 15°;

b das Gewicht des Pyknometerinhalts, wenn dieses mit der Lösung gefüllt ist, die man erhält, wenn man x Gramm des betr. Salzes 1000 ccm Wasser hinzufügt;

c das Gewicht des Pyknometerinhalts, wenn dieses mit destilliertem Wasser gefüllt ist;

z die Anzahl Gramme an Salz, die in 1000 ccm der Lösung vorhanden sind, die man erhält, wenn man x Gramm des Salzes in 1000 ccm Wasser auflöst.

Der Bruch:

$$\frac{\text{Gew. des Pyknometerinhaltes, wenn dasselbe mit der Lösung gefüllt ist}}{\text{Volumen des Pyknometers}} = \frac{b}{a};$$

und da ja 1000 ccm Wasser bei 15° 999·134 g wiegen, so ist deshalb:

$$\frac{\text{Gesamtgewicht der Lösung}}{\text{Gesamtvolumen der Lösung}} = \frac{999{\cdot}134 + x}{1000 + yx}.$$

Hieraus folgt: $$\frac{b}{a} = \frac{999{\cdot}134 + x}{1000 + yx}$$

und: $$x = \frac{1000\,b - a\,(999{\cdot}134)}{a - by},$$

und da ja: $$c = a \times 0{\cdot}999\,134,$$

so ist: $$x = \frac{1000\,(b - c)}{a - by},$$

und da ja: $$z = \frac{1000}{1000 + yx} \times x,$$

so folgt: $$z = 1000\,\frac{b - c}{a - cy}.$$

Nun ist $b - c$ die Differenz aus dem Gewicht des mit der fraglichen Lösung gefüllten Sprengelschen Pyknometers und dem Gewicht des mit destilliertem Wasser gefüllten Pyknometers; und $a - cy$ ist für jedes einzelne Salz eine Konstante; woraus folgt, dass z proportional der Differenz der Gewichte der Pyknometerinhalte bei dessen Füllung mit der Lösung und mit destilliertem Wasser ist. Deshalb erscheint es richtig, an Stelle der absoluten, im Einheitsvolumen vorhandenen Gewichte, wie oben die gefundenen Differenzen anzutragen.

Wenn wir die Kurve wie in Fig. 3 aufgezeichnet haben, so kann der Wert Kt berechnet werden, wenn sich aus der Form der Kurve der Punkt bestimmen lässt, der der ursprünglichen Berührungstelle der Lösung und des darübergeschichteten Wassers entspricht. Nun kann

aber dieser Punkt leicht gefunden werden, wenn man die Linie AB 150 mm von der Grundlinie entfernt zieht. Der Punkt C, in dem diese Linie die Kurve schneidet, ist die ursprüngliche Berührungsstelle der Lösung und des Wassers. Dies trifft zu, weil die Gleichung bei jedem beliebigen Wert für Kt immer $u = 0{\cdot}5$ ergeben wird, wenn x Null ist, oder 150 mm für $x = 0$, da 300 mm als Einheit angenommen sind.

Wenn nun dieser Punkt C bestimmt ist, so kann der Wert für u in jeder Entfernung von diesem Punkte einfach aus der Zeichnung abgelesen werden; u ist, woran erinnert werden soll, immer ein echter Bruch der Einheit, und die Einheit in dieser Zeichnung ist 300 mm. Deshalb ist, wie auch in der Fig. 3 gezeichnet, u ungefähr $= 82$ mm, oder $u = 0{\cdot}273$, für die gezeichnete Entfernung, und dieser Wert entspricht allein dem besondern einen Werte von Kt (welchen Wert man auch bestimmen mag, indem man Versuchswerte für Kt in die Gleichung einsetzt, bis man den richtigen gefunden hat). Wenn wir Kt zu 5·53 annehmen, ferner eine Stunde als Zeiteinheit annehmen, so ist der Wert von K für eine Stunde $\frac{65{\cdot}53}{157{\cdot}5} = 0{\cdot}035$, da unsere Kurve das Ergebnis einer 157·5 Stunden währenden Diffusion war.

Solche Berechnungen würden jedoch ungemein mühselig werden, und um dieser Schwierigkeit zu begegnen, wurden die Werte von u für die Entfernungen:

1·25 cm
1·55 cm
1·85 cm usw.

mit Hilfe der obigen Gleichung für aufeinanderfolgende Werte von Kt berechnet, wobei die anfängliche Temperaturdifferenz oder das Salzgewicht im Einheitsvolumen als Einheit angenommen ist.

Die so für u gefundenen Werte, und diese Werte mit 300 multipliziert, sind unten angegeben.

	$x =$ 1·25 cm	1·55	1·85	2·15	2·5	3·1	3·75	4·35	5·0
$Kt = 1$	0·1884 56·52	0·1365 40·95	— —	0·0642 19·26	0·0386 11·58	— —	— —	— —	— —
1·2	0·2098 62·94	0·1585 47·55	0·1163 34·89	0·0826 24·78	0·0532 15·96	— —	— —	— —	— —
1·4	0·2276 68·28	0·1772 53·16	0·1345 40·35	0·0994 29·82	0·0676 20·28	— —	— —	— —	— —
1·6	0·2424 72·72	0·193 57·9	0·1506 45·18	0·1147 34·41	0·0812 24·36	— —	0·018 5·4	— —	— —
1·8	0·255 76·5	0·207 62·1	0·1647 49·41	0·1287 38·61	0·0939 28·17	— —	0·0241 7·23	— —	— —

	$x =$ 1·25 cm	1·55	1·85	2·15	2·5	3·1	3·75	4·35	5·0
$Kt = 2$	0·266 79·80	0·2193 65·79	0·1777 53·31	0·1412 42·36	0·1056 31·68	0·0606 18·18	0·0303 9·09	— —	— —
2·2	0·2756 82·68	0·23 69	0·1887 56·61	0·1527 45·81	0·1171 35·13	0·0698 20·94	0·0369 11·07	— —	— —
2·4	0·2841 85·23	0·2396 71·88	0·1992 59·76	0·1632 48·96	0·1268 38·04	0·0786 23·58	0·0435 13·05	— —	0·0109 3·27
2·6	0·2918 87·54	0·2484 74·52	0·2086 62·58	0·1729 51·87	0·1365 40·95	0·087 26·1	0·05 15	— —	0·0143 4·29
3	0·3049 91·47	0·2635 79·05	0·2251 67·53	0·1901 57·03	0·1538 46·14	0·1029 30·87	0·0623 18·69	— —	0·0205 6·15
3·3	0·3133 93·99	0·2732 81·96	0·2357 70·71	0·2013 60·39	0·1652 49·56	0·1138 34·14	0·0721 21·63	— —	0·025 7·5
4	0·3293 98·79	0·2918 87·54	0·2565 76·95	0·2236 67·08	0·1879 56·37	0·1366 40·98	0·0923 27·69	0·0616 18·48	0·0395 11·85
5	0·3463 103·89	0·312 93·6	0·2789 83·67	0·2482 75·46	0·2146 64·38	0·1635 49·05	0·1177 35·31	0·0845 25·35	0·0569 17·07
6	0·3591 107·73	0·3265 97·95	0·2967 89·01	0·2674 80·22	0·2352 70·56	0·1854 55·62	0·1395 41·85	0·1047 31·41	0·074 22·2
7	0·3692 110·76	0·3393 101·79	0·3105 93·15	0·2828 84·84	0·252 75·6	0·2307 61·11	0·158 47·4	0·1225 36·75	0·0913 27·39
8	0·3773 113·19	0·3492 104·76	0·3219 96·57	0·2954 88·62	0·2659 79·77	0·2192 65·76	0·1743 52·29	0·1384 41·52	0·1056 31·68
9	0·3842 115·25	0·3574 107·22	0·3314 99·42	0·3062 91·86	0·2778 83·34	0·2325 69·75	0·1884 56·52	0·1526 45·78	0·1193 35·79
10	0·3892 116·76	0·3644 109·32	0·3395 101·85	0·3153 94·59	0·287 86·1	0·2441 73·23	0·2009 60·27	0·1654 49·62	0·1318 39·54

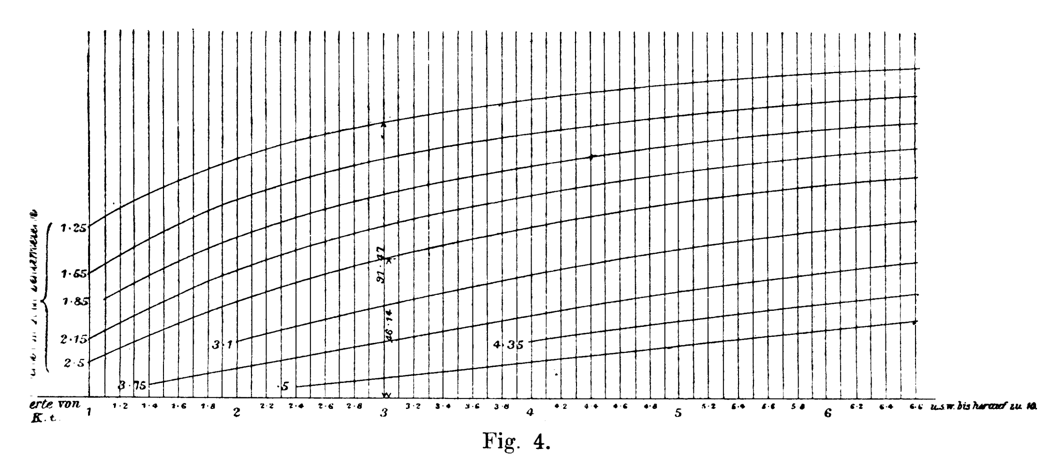


Fig. 4.

Nach den Zahlen dieser Tabelle wurden die Kurven in Fig. 4 entworfen.

Das Zeichenverfahren sehen wir, wenn wir z. B. $Kt = 3$ setzen,
dann ist bei: $x = 1{\cdot}25$ $u = 91{\cdot}47$
und bei: $x = 2{\cdot}5$ $u = 46{\cdot}14$.

Diese Zeichnung (Fig. 4) sollte in richtigem Massstabe wiedergegeben werden, aber sie ist etwas kleiner geraten[1]); deshalb habe ich diese zwei Grössen auf der Zeichnung mit Ziffern versehen.

Wenn diese Kurven gezogen worden sind, so kann der Wert von Kt für jede beliebige beobachtete Kurve leicht bestimmt werden, indem man zuerst die Lage der ursprünglichen Berührungsstelle aufsucht, dann die Entfernungen von 1·25, 1·55, 1·85 cm usw. rechts und links abträgt, nun die Länge von u bei diesen Punkten bestimmt und dann nachsieht, welchen Werten von Kt diese Längen entsprechen, indem man sie an die in Fig. 4 gezeichneten Kurven anlegt; wenn keine Fehler untergelaufen sind, sollten sie alle den gleichen Wert von Kt ergeben.

Das Zeichenverfahren von Fig. 3 kann auf folgende Weise verbessert werden. In der Gleichung:

$$u = \frac{1}{2} + \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left\{\frac{x}{2\sqrt{Kt}} - \text{usw.}\right\}$$

muss x für die eine Seite von der Berührungsstelle aus in positiven Werten, und von der andern Seite aus in negativen Werten genommen werden; in den oben angegebenen Tafeln war es als negativ angenommen worden. Nun ist aber klar, dass auf beiden Seiten der Berührungsstelle dieselben Kurven entstehen. Und deshalb ist $1 - u$ (oder in dem eingeführten Massstab $300 - u$) auf der linken Seite gleich u in derselben Entfernung auf der rechten Seite, und bei der Zeichnung ist es genauer, die beobachteten Werte, die alle grösser als 150 sind, anzutragen, anstatt 300 minus den beobachteten Wert.

Fig. 5 zeigt die Kurve von Fig. 3 so aufgezeichnet, und die Entfernungen, für die die Werte von u zum Gebrauch an den Kurven in Fig. 4 abgelesen wurden, sind auch angegeben.

Die Zahlen an der Grundlinie geben die so abgelesenen Werte von Kt an, die unter Vernachlässigung zweier extremer Werte, die mit Kreuzen kenntlich gemacht sind, einen Mittelwert für Kt von 5·5293 ergeben. Bei diesem Versuch ging die Diffusion 157·5 Stunden lang vor sich. Der Wert von K für eine Stunde ist deshalb:

$$\frac{5{\cdot}5293}{157{\cdot}5} = 0{\cdot}035107.$$

[1]) Hier ist Fig. 4 auf ungefähr $^1/_2$ natürliche Grösse verkleinert.



Anstatt die Werte für die Zeichnung auf die (Seite 260) beschriebene Art und Weise zu finden, empfiehlt es sich, die in Fig. 6 gezeigte Methode als genauer und schneller zu benutzen. Die Figur ist auf $^1/_{10}$ des von mir benutzten Massstabes verkleinert. Es werden hierbei die wirklichen Gewichte, wie sie an der Wage abgelesen werden, direkt längs der horizontalen Geraden angetragen, wobei einzelne Fehler leicht entdeckt werden; die senkrechten Ordinaten, welche die zur Konstruktion der Kurve nötigen Werte sind, werden mit einem Massstab abgelesen.

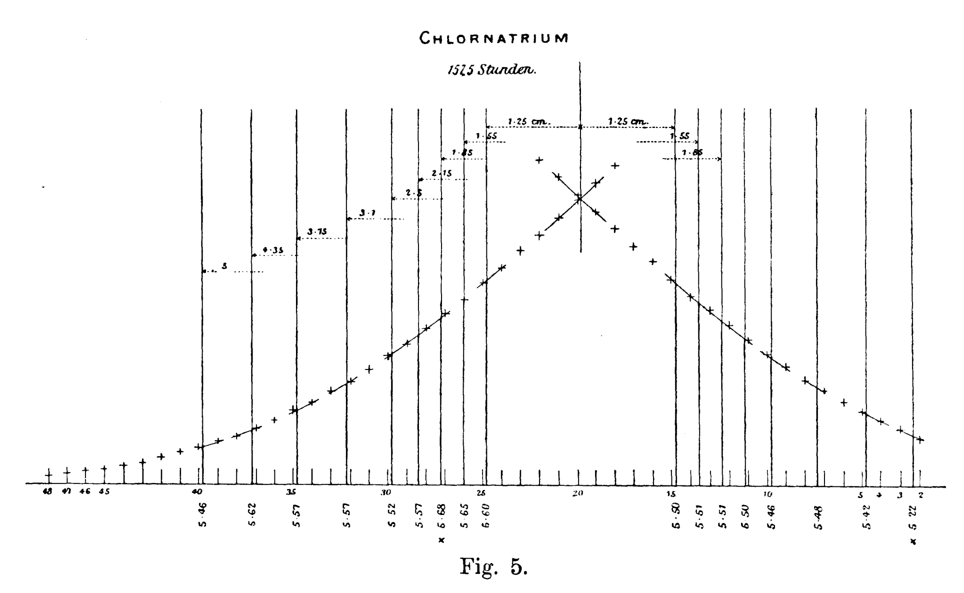


Fig. 5.

Ich kann sagen, dass die siebzehn in Fig. 5 gegebenen Werte von Kt, die von 5·22—5·68 schwanken, voneinander mehr abweichen, als in den meisten von mir angestellten Versuchen, so dass diese Methode Ergebnisse liefert, die sich wohl innerhalb dreier Prozente der Wahrheit nähern. Bei den sechzehn Versuchen, deren Einzelheiten weiter unten gegeben werden, liegen die Werte von Kt für alle Versuche so nahe beieinander, dass man meiner Meinung nach ruhig den Schluss ziehen darf, dass die Diffusion der Salze in beliebigen Lösungsmitteln denselben Gesetzen gehorcht, die die Wärmeleitung regeln. In seiner Wärmetheorie spricht in dem Kapitel über Diffusion Clerk-Maxwell seine Überzeugung aus, dass dies der Fall sei.

Die folgende Tafel gibt die mit gewissen Salzen gefundenen Ergebnisse. Es waren sämtlich wässerige Lösungen, die in destilliertes Wasser diffundierten. Der Apparat war in einem Raum aufgestellt, den

man unmöglich auf konstanter Temperatur erhalten konnte, und deshalb kann ich nur die ungefähre mittlere Tagestemperatur angeben.

	Zeit in Stunden	Dichte der Probelösung $H_2O = 1000$	Kt	K für eine Stunde	Molekulargewicht	Mittlere Temperatur
Natriumchlorid (1)	157·5	1026·03	5·5293	0·035107	58·5	10 °
„ (2)	118	1028·5	4·246	0·03598	58·5	11·4
„ (3)	89·75	1013·96	3·167	0·03529	58·5	11·4
Kaliumchlorid	150·7	1020·3	6·69	0·04439	74·56	11·4
Ammoniumchlorid	160·75	1009·85	9·586	0·05965	53·48	10·5
Zinkchlorid	217	1009·78	6·095	0·02809	136·2	12·6
Manganchlorid	119·3	1028·5	4·27	0·03579	125·9	12
Natriumnitrat	127·5	1053·26	4·774	0·03744	85·08	14·1
Kaliumnitrat	107·5	1042·88	4·95	0·04605	101·14	14·1
Ammoniumsulfat	148·5	1033·24	4·745	0·03195	132·06	?
Natriumcarbonat	145·3	1019·6	4·057	0·02792	106·1	11
Kaliumcarbonat	148·75	1033·1	4·321	0·02905	138·22	13

Fig. 6.

Wenn man diese Zahlen betrachtet, so wird einem auffallen, dass K für Natriumchlorid, das in Wasser hineindiffundiert, ungefähr denselben Wert für eine verhältnismässig dichte und auch eine verhältnismässig lange Zeit diffundierende Lösung, wie für eine verhältnismässig dünne Lösung, die nur eine verhältnismässig kurze Zeit diffundiert, hat, was ganz mit der Hypothese, auf der die Fouriersche Differentialgleichung aufgebaut ist, übereinstimmt; und meiner Meinung nach kann man annehmen, dass K für alle Stoffe unabhängig von Zeit und Dichte ist.

Aber soweit ich sehen kann, enthüllen die obigen Zahlen keine

Beziehung zwischen K und den Molekulargewichten. Nimmt man z. B. Natriumchlorid und Kaliumchlorid, so ist der Wert von K in diesen beiden Fällen sehr genau proportional den Molekulargewichten, er liegt auch nicht weit ab für den Fall der Nitrate, aber für die Carbonate tritt die Proportionalität auch nicht annähernd ein; und wenn Chlornatrium und Chlorammonium verglichen werden, so sieht man, dass die Molekulargewichte 58·5 und 53·48 sind, während K 0·035, bzw. 0·0596 ist.

Ich habe bis jetzt noch nicht die Zeit gefunden, festzustellen, ob die in der obigen Tafel angegebenen Werte von K ihren relativen oder absoluten Wert behalten, wenn andere Lösungsmittel als Wasser verwandt werden; aber als vorläufigen Schritt einer Untersuchung in dieser Richtung bestimmte ich die Geschwindigkeiten, mit der die Chloride und Nitrate des Natriums und Kaliums in Lösungen oder Mischungen von Wasser und Chlorwasserstoff-, bzw. Salpetersäure diffundierten.

Wo Chloride benutzt wurden, fügte ich 300 ccm Salzsäure zu 6000 ccm Wasser; von dieser Säuremischung wurde die eine Hälfte an Stelle des destillierten Wassers wie in den frühern Versuchen verwandt, und in der andern Hälfte wurde das Natriumchlorid gelöst; diese Lösung liess ich in die Säuremischung diffundieren, worauf der gleiche Versuch mit Kaliumchlorid und Salzsäure wiederholt wurde. Wenn Nitrate untersucht wurden, so wurden 300 ccm Salpetersäure zu 6000 ccm Wasser gefügt; von dieser Mischung wurde die eine Hälfte an Stelle des destillierten Wassers benutzt, während in der andern Hälfte Natriumnitrat gelöst wurde; der gleiche Versuch wurde dann mit Kaliumnitrat wiederholt. Die folgende Tabelle zeigt, dass der Wert von K in allen vier Fällen ein wenig gewachsen war.

	Zeit in Stunden	Dichte der Probe	Dichte der Säuremischung	Kt	K für eine Stunde	Mittlere Temperatur	Verwandte freie Säure
Chlornatrium	132·5	55·9924	54·9674	4·9	0·03698	15·5°	HCl
Chlorkalium	127·25	55·8948	54·9674	6·443	0·05061	16·5	HCl
Natriumnitrat	135·25	56·4035	55·4556	5·194	0·03839	17	HNO_3
Kaliumnitrat	94·5	56·4309	55·4504	4·700	0·04974	16·4	HNO_3

Eine sehr gute Beschreibung der frühern Versuche, Diffusionsgeschwindigkeiten zu bestimmen, ist in Watts „Dictionary of Chemistry“[1]) zu finden, wo Beilsteins Ergebnisse für gewisse Salze angegeben sind.

[1]) **3,** 705 (1865).

Einige dieser Salze finden sich unter denen, die ich untersucht habe; und die folgende Tabelle gibt Beilsteins und meine Ergebnisse nebeneinander. Beilsteins Werte geben nicht die absoluten Werte von K, sondern nur relative Werte an.

	Beilstein	*J. C. Graham*
Kaliumchlorid	1	1
Natriumchlorid	0·8337	0·835
Kaliumnitrat	0·9487	1·04
Kaliumcarbonat	0·7331	0·655
Natriumcarbonat	0·5436	0·631

Temple, Juni 1904.

Über die Hydratbildung des Milchzuckers in Lösung.

Von

C. S. Hudson[1])

(Mit 1 Figur im Text.)

Inhalt:

1. Die wasserfreien und die hydratisierten Formen des Milchzuckers.

In einer neuern Veröffentlichung[2]) habe ich auf das Vorhandensein einer unvollständigen hydratbildenden Reaktion in wässerigen Lösungen von Milchzucker aufmerksam gemacht, die ihr Gleichgewicht nur langsam einstellt und die Ursache für die allmähliche Änderung des optischen Drehungsvermögens von frisch bereiteten Milchzuckerlösungen oder die „Multirotation“ dieser Substanz bildet. Die vorliegende Untersuchung ist eine Fortsetzung dieser Arbeit.

In der frühern Untersuchung war gezeigt worden, dass die Reaktion, die in Milchzuckerlösungen statthat, durch folgende Gleichung dargestellt wird:

$$\underset{\text{Milchzuckerhydrat}}{C_{12}H_{24}O_{12}} \rightleftarrows \underset{\text{Milchzuckeranhydrid}}{C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O}. \qquad (1)$$

Als weiterer bindender Schluss, dass die Reaktion nicht etwa eine Depolymerisation des Zuckers ist, möge folgende Tatsache angeführt werden: In verdünnter Lösung kann diese hydratbildende Reaktion keinen messbaren Einfluss auf den osmotischen Druck der Lösung ausüben, und deshalb muss man erwarten, dass verdünnte Lösungen äquivalenter Konzentration von jeder der beiden Milchzuckerformen, ebenso,

---

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von Wa. Ostwald.

[2]) Diese Zeitschr. **44,** 487—494 (1903).

wie eine Mischung beider Arten, identische Werte für die Eigenschaften ergeben werden, die vom osmotischen Drucke abhängen.

Dass frisch bereitete verdünnte Lösungen von Milchzuckerhydrat wie -anhydrid gleiche Gefrierpunktserniedrigungen aufweisen, die der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ entsprechen, ist schon von Schmoeger[1]) und von Tanret[2]) gezeigt worden.

Auch die Gefrierpunktsbestimmungen von Loomis[3]) an verdünnten Milchzuckerlösungen, die den Gleichgewichtszustand erreicht hatten, ergaben immer 342 als Molekulargewicht, obwohl aus den in der vorliegenden Arbeit angegebenen Versuchen folgt, dass der Milchzucker in einer verdünnten Lösung bei 0° zu ungefähr 45 % aus dem Hydrat, und zu 55 % aus dem Anhydrid besteht.

Die Substanz zur Linken der Reaktionsgleichung (1) bildet der Milchzucker des Handels, ein harter, wenig löslicher, kristallinischer Zucker, den man durch Umkristallisieren aus wässerigen Lösungen bei Zimmertemperatur leicht rein erhalten kann. Wenn man die Umkristallisation über ungefähr 95° ausführt, so scheidet sich die Substanz zur Rechten der Gleichung, dehydratisierter Milchzucker[4]) aus.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 1455 (1892).

[2]) Bull. Soc. Chim. **3**, 15. 358 (1896). [3]) Diese Zeitschr. **37**, 412 (1901).

[4]) In der oben genannten Arbeit habe ich den Namen „Milchzuckerlakton" für diese Substanz benutzt; da aber der Laktoncharakter nicht völlig sichergestellt ist, so verdient die Bezeichnung „dehydratisierter Milchzucker" den Vorzug.

Das Hydrat wird von Tanret α-Laktose genannt, das Anhydrid γ-Laktose. Die β-Laktose der Tanretschen Bezeichnungsweise, die der Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}.{}^1/_2 H_2O$ entspricht, ist eine Mischung von α- und γ-Laktose.

Das hier erwähnte Anhydrid ist nicht mit dem zweiten Anhydrid zu verwechseln, das man durch Erhitzen des festen Hydrats auf 125°, bis es 5% Wasser verliert, erhält. Dieses zweite Anhydrid konnte niemals durch Kristallisation aus Lösung erhalten werden. Wenn es in kaltem Wasser aufgelöst wird, so entwickelt sich Wärme (während die andern Milchzuckerarten beim Auflösen Wärme verbrauchen); und die sich ergebende Lösung hat dasselbe spezifische Drehungsvermögen, wie frisch bereitete Lösungen des Hydrats. Dieses Anhydrid geht daher, wenn es gelöst wird, fast augenblicklich und quantitativ in das Hydrat über, welches dann langsam das durch (1) gegebene Gleichgewicht einstellt. Diese anfängliche Hydratisierung eines Anhydrids und die dann erfolgende teilweise Dehydratisierung erinnert an ähnliche Erscheinungen, die Tollens an dem Zucker Glukose beobachtet hat (Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 1801. 1896). Dass dieses Verhalten eines Anhydrids von verschiedenen Autoren für „thermodynamisch unmöglich" erklärt worden ist (Ostwald, Diese Zeitschr. **12**, 799. 1893, und Landolt, Das optische Drehungsvermögen, S. 244. 1898), ist durch die falsche Annahme zu erklären, dass die beiden Anhydride identisch seien. Im Falle des Milchzuckers sind die beiden Anhydride verschiedene Substanzen, und dies trifft wahrscheinlich auch für die Glukoseanhydride zu.

Der dehydratisierte Zucker wurde in grossen Kristallen durch langsames Verdampfen einer Milchzuckerlösung bei 95—100° (zweckmässig in einem Becherglas) erhalten; um aber einer Zersetzung des Zuckers während der zweitägigen Erhitzung, die man benötigt, vorzubeugen, muss man Sorgfalt auf das Umkristallisieren des benutzten Hydrats verwenden und reines Wasser und wohl gesäuberte Gefässe gebrauchen. Spuren von Säure und besonders von Alkali bedingen eine rasche Zersetzung.

Aus der Tatsache, dass Milchzuckerlösungen Hydrat bei Zimmertemperatur und Anhydrid bei 95° ausscheiden, folgt, dass zwischen diesen zwei Temperaturen eine Übergangstemperatur für die beiden Substanzen liegt. Bemühungen, diese Temperatur genau zu bestimmen, haben bis jetzt noch keinen Erfolg gezeitigt, aber die Versuche werden fortgesetzt werden.

2. Die Multirotation des Milchzuckers.

Die Bildungsgeschwindigkeit des Anhydrids bei konstanter Temperatur in einer verdünnten Lösung, die zu Anfang a Mole Hydrat und b Mole Anhydrid im Einheitsvolumen enthält, ist:

$$\frac{\partial x}{\partial t} = k_1 (a - x) - k_2 (b + x), \tag{2}$$

wobei x die Menge Anhydrid bedeutet, die sich zur Zeit t gebildet hat. Das Integral dieses Ausdrucks ist:

$$\frac{1}{t} \log \frac{Ka - b}{Ka - b - (1 - K) x} = k_1 + k_2,$$

wobei $K = \frac{k_1}{k_2}$ und $x = 0$, wenn $t = 0$.

Wenn R_H und R_A die molekulare Drehung für das Hydrat, bzw. das Anhydrid bedeutet, so ist die anfängliche Drehung der Lösung:

$$r_0 = aR_H + bR_A.$$

Die endgültige Drehung ist:

$$r_\infty = (a - x_\infty) R_H + (x_\infty + b) R_A,$$

und die Drehung zur Zeit t:

$$r = (a - x) R_H + (x + b) R_A.$$

Aus diesen drei Beziehungen folgt, dass:

$$x = \frac{r - r_0}{R_A - R_H}$$

und:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{r_0 - r_\infty - b(R_A - R_H)}{r_\infty - r_0 - a(R_A - R_H)}.$$

Wenn diese Werte für x und K in der obigen Gleichung substituiert werden, so ergibt sich:

$$\frac{1}{t} \log \frac{r_0 - r_\infty}{r - r_\infty} = k_1 + k_2 .$$

Diese Formel gilt für Lösungen, die zu Anfang reines Hydrat, reines Anhydrid oder eine Mischung von beiden enthalten. Zur Zeit, da diese Theorie zum ersten Male abgeleitet wurde[1]), waren Versuche bei drei Temperaturen (10, 15 und 30°) angestellt worden, die ergeben hatten, dass die Konstante für die Geschwindigkeit der Drehungsänderung $(k_1 + k_2)$ dieselbe für Lösungen von Hydrat und von Anhydrid ist, ein Ergebnis, das durch die Theorie vorausgesagt worden war. Später wurde dann eben diese Tatsache von Roux[2]) beobachtet. Um diese Angaben als Kontrolle einer direkten Messung von k_2, die später angegeben werden soll, benutzen zu können, wurde die Geschwindigkeit der Rotationsänderung bei 0° bestimmt. Die aus langsam umkristallisiertem Zucker und Leitfähigkeitswasser hergestellte Lösung wurde in das Beobachtungsrohr des Polariskops bei genau 0° eingefüllt, indem durch den Kühlmantel des Rohrs eine Glaubersalzlösung floss, die bei ihrer kryohydratischen Temperatur (— 0·7°) gesättigt war, weil ich fand, dass eine Mischung von Wasser und Eis die Temperatur des Rohres nicht bis auf 0° tief halten konnte. Die endgültige Drehung erhielt ich, indem ich einen Tropfen Ammoniak in die Lösung tat, was die Geschwindigkeit der Drehungsänderung so erhöhte, dass der Wert in einer halben Stunde konstant wurde.

Multirotation einer frisch bereiteten Hydratlösung bei 0°.

Zeit (in Stunden)	Spezifische Drehung berechnet für $C_{12}H_{22}O_{11}$	$(k_1 + k_2)$ oder $\frac{1}{t} \log \frac{r_0 - r_\infty}{r - r_\infty}$
0	89·13	—
1	86·87	0·0299
2	84·96	0·0284
3	82·79	0·0299
4	80·79	0·0306
5	79·14	0·0303
6	77·48	0·0299
7	75·84	0·0308
8	74·45	0·0307
9	73·02	0·0310
10	72·06	0·0303
11	70·71	0·0308
∞	55·16	—
		Mittelwert 0·0302

[1]) Hudson, loc. cit. [2]) Ann. Chim. Phys. 7, 30, 422—432 (1903).

Multirotation einer frisch bereiteten Anhydridlösung bei 0°.

Zeit (in Stunden)	Spezifische Drehung berechnet für $C_{12}H_{22}O_{11}$	$(k_1 + k_2)$ oder $\frac{1}{t}\log\frac{r_0 - r_\infty}{r - r_\infty}$
0	39.6 [1])	—
2	41.6	0.0298
3	42.6	0.0309
4	43.4	0.0306
5	44.2	0.0303
6	44.9	0.0300
7	45.7	0.0308
8	46.3	0.0305
9	46.9	0.0304
10	47.6	0.0312
∞	55.2	—
		Mittelwert 0.0305

Diese Versuche zeigen wiederum, dass die Geschwindigkeitskonstante für die Rotationsänderung bei konstanter Temperatur dieselbe für Hydrat wie Anhydrid ist, und, zusammen mit frühern, beweisen sie schlüssig, dass die Multirotation dieser Zuckerart durch eine Änderung seines Hydratzustandes bedingt wird.

3. Theorie der grössten Lösungsgeschwindigkeit.

Wenn man dem langsamen Verlauf der Hydratisierung und Dehydratisierung von Milchzucker in Lösung bei Zimmertemperatur Rechnung trägt, so ist es möglich, eine neue Art von Lösungsgeschwindigkeit zu messen, nämlich die Geschwindigkeit, mit der die Konzentration der Lösung wächst, wenn sie dauernd durch kräftiges Schütteln mit einem grossem Überschuss an Bodenkörper gesättigt erhalten wird. Diese Geschwindigkeit soll hier die „grösste Lösungsgeschwindigkeit“ genannt werden, da sie ja nicht durch Vergrösserung der Berührung zwischen fester und flüssiger Phase wachsen kann.

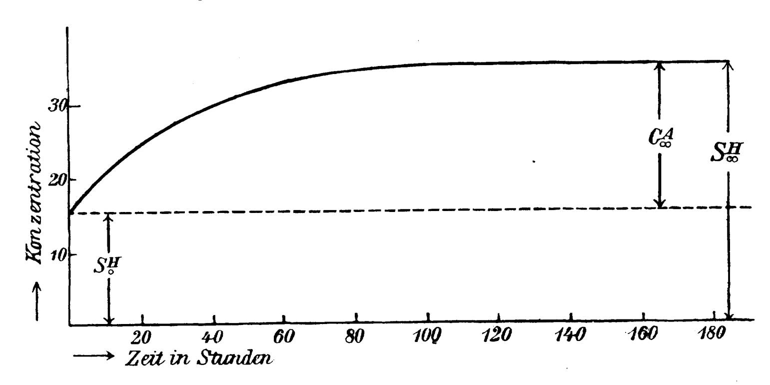
Die Konzentration der zuerst gebildeten gesättigten Lösung ist „anfängliche Löslichkeit“ genannt worden; sie entspricht der Löslichkeit des Hydrats, wenn es allein in der Lösung vorhanden ist. Dass diese anfängliche Löslichkeit eine wohldefinierte Konzentration ist — die unabhängig ist von den Mengen der Phasen, und genauen Messungen sich zugänglich erweist —, wird durch die folgenden Versuche gezeigt, bei denen verschiedene Mengen festen Milchzuckerhydrats in dem von

[1]) Dieser Wert ist nicht die spezifische Drehung für das reine Anhydrid, da die Substanz eine kleine, aber nicht genau bekannte Hydratmenge enthielt.

Noyes[1]) beschriebenen Apparate bei 0° zehn Minuten lang mit 50 g Wasser rotiert wurden, und zwar unter einheitlichen Bedingungen, was Feinheit des Bodenkörpers und Rotationsgeschwindigkeit betrifft. Die Konzentrationen sind einheitlich in Millimolen $C_{12}H_{22}O_{11}$ auf 100 g Wasser ausgedrückt. Die Analysen von diesen und den folgenden Lösungen wurden so angestellt, dass die Lösung unter Vermeidung von Verdampfen filtriert und die so erhaltene Lösung in der Pipette gewogen wurde; dann wurde sie zur Trockne gedampft und der Rückstand, der aus einer Mischung beider Anhydride besteht, und die Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}$ hat, gewogen. Zum Filtrieren und Wägen der Lösungen wurde eine verkürzte Pipette mit einem Hahn und aufgeschliffener Glaskappe verwandt, und es wurden gute Ergebnisse beim Filtrieren erzielt, wenn man ein 2 cm langes Stück von straff passendem Gummischlauch über das abgeschliffene Ende der Pipette schob und in dieses Röhrchen etwas Baumwolle stopfte.

g festes Hydrat	Konzentration der Lösung
3	12·09
5	14·27
10	14·70
20	14·78
30*	14·80

* 15 Minuten lang, anstatt 10 Minuten lang rotiert.



Nach diesen Versuchen beträgt die anfängliche Löslichkeit von Milchzuckerhydrat bei 0° 14·80 Millimole für 100 g Wasser.

Bei lange fortgesetztem Rotieren des grossen Überschusses an Hydrat mit Wasser von 0° wurde gefunden, dass die Konzentration der Lösung langsam von 14·80, der anfänglichen Löslichkeit, ansteigt, und zwar mit konstant sich vermindernder Geschwindigkeit bis zu 34·82,

[1]) Diese Zeitschr. **9**, 606 (1893).

wo sie konstant bleibt. Dieser Grenzwert mag als endgültige Löslichkeit bezeichnet werden.

Die einleuchtende Erklärung dieses Löslichkeitszuwachses ist, dass die anfängliche Löslichkeit, 14·80, die Konzentration des Hydrats in Lösung ist, und dass der gesamte Löslichkeitszuwachs (34·82—14·80), die Konzentration des Anhydrids bedeutet, das in der Lösung mit den 14·80 Millimolen Hydrat im Gleichgewichte ist. Diese Beziehungen werden graphisch von Fig. 1 gezeigt. Gemäss dieser Erklärung ist die Geschwindigkeit des Löslichkeitszuwachses S^H an festem Hydrat die gleiche, wie die Bildungsgeschwindigkeit des Anhydrids, und diese ist:

$$\frac{\partial S^H}{\partial t} = \frac{\partial C_A}{\partial t} = k_1 S_0^H - k_2 C_A, \tag{3}$$

wobei S_0^H die Konzentration des Hydrats in Lösung bedeutet. Diese ist eine Konstante und gleich der anfänglichen Löslichkeit des festen Hydrats. C_A bedeutet die Konzentration des Anhydrids in der Lösung zur Zeit t, und k_1 und k_2 sind die gleichen Grössen, die in Gleichung (2) vorkommen, die Geschwindigkeitskonstanten für zwei entgegengesetzte Reaktionen.

Das Integral für diesen Ausdruck ist:

$$\frac{1}{t} \log \frac{K S_0^H}{K S_0^H - C_A} = k_2, \tag{4}$$

wobei $K = \frac{k_1}{k_2}$ und $C_A = 0$, wenn $t = 0$.

Wenn die endgültige Löslichkeit (S_∞^H) erreicht ist, so ist:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = 0,$$

und deshalb folgt aus (3):

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_\infty^A}{S_0^H} = \frac{S_\infty^H - S_0^H}{S_0^H}.$$

Wenn S^H die Konzentration der zur Zeit t gesättigten Lösung bedeutet, so ist:

$$C_A = S^H - S_0^H.$$

Wenn nun diese Werte für K und C_A in Gleichung (4) substituiert werden, so ergibt sich:

$$\frac{1}{t} \log \frac{S_\infty^H - S_0^H}{S_\infty^H - S^H} = k_2.$$

Und dies ist der Ausdruck für das Gesetz, das die grösste Geschwindigkeit für die Auflösung von Milchzuckerhydrat bestimmt.

Die analoge grösste Lösungsgeschwindigkeit für den Fall, dass das



Anhydrid[1]) die feste Phase darstellt, ist:

$$\frac{1}{t}\log\frac{S_\infty^A - S_0^A}{S_\infty^A - S^A} = k_1.$$

4. Versuche über die Lösungsgeschwindigkeit von Milchzuckerhydrat.

In den folgenden Tabellen sind die Zahlen gegeben, die die grösste Lösungsgeschwindigkeit von Milchzuckerhydrat bei 0, 15 und 25° umfassen. Die Zeit ist in Stunden angegeben und die Konzentrationen in Millimolen $C_{12}H_{22}O_{11}$ für 100 g Wasser. Der für diese Versuche verwandte Zucker war sorgfältig umkristallisiert, und für einige Versuche war sehr reines „Leitfähigkeitswasser" benutzt worden, aber die Ge-

Temperatur	Zeit (t) in Stunden	Konzentration der Lösung (S_A) 1. Reihe	2. Reihe	Mittelwert	$\frac{1}{t}\log\frac{S_\infty^H - S_0^H}{S_\infty^H - S^H} = k_2$
0°	0	14·81	14·78	14·80	—
	12	20·63	20·61	20·62	0·0124
	24	24·68	24·95	24·81	0·0125
	36	27·73	27·64	27·68	0·0124
	48	29·90	30·08	29·99	0·0129
	72	32·64	32·43	32·53	0·0131
	∞	34·72 [2])	34·92 [3])	34·82	—
				im Mittel	k_2 = 0·0127
15°	0	—	—	(20·9) [4])	—
	1	24·9	24·6	24·8	0·0632
	2	28·6	28·4	28·5	0·0615
	3	31·5	31·4	31·4	0·0656
	5	36·5	36·3	36·4	0·0651
	7	40·1	39·8	40·0	0·0675
	10	43·5	43·3	43·4	0·0660
	∞	50·1 [3])	49·2 [2])	49·7	—
				im Mittel	k_2 = 0·0648
25°	0	—	—	(25·3) [4])	—
	0·5	32·6	32·8	32·7	0·188
	1·0	38·4	38·8	38·6	0·186
	1·5	43·3	43·1	43·2	0·184
	2·0	47·2	47·0	47·1	0·184
	3·0	52·7	52·5	52·6	0·182
	4·0	56·6	56·4	56·5	0·185
	∞	63·3 [2])	63·5 [3])	63·4	—
				im Mittel	k_2 = 0·185

[1]) Die Versuche über das Anhydrid sind noch nicht abgeschlossen, und alles, was mit Sicherheit gesagt werden kann, ist, dass die anfängliche Löslichkeit dieser Substanz bei 0° sehr gross ist, nahezu 125 Millimole für 100 g Wasser.

[2]) Von Untersättigung. [3]) Von Übersättigung. [4]) Extrapoliert.

schwindigkeit in diesem Wasser war dieselbe, die man mit dem gewöhnlichen destillierten Wasser des Laboratoriums erhält. Die Werte für die endgültige Löslichkeit wurden durch eine Woche lang anhaltendes Rotieren erlangt.

Diese Werte der Geschwindigkeitskonstante k_2 für die drei Temperaturen stimmen mit folgender Beziehung überein:

$$\frac{\partial \log k_2}{\partial T} = \frac{A}{T^2},$$

wobei T die absolute Temperatur ist.

Die integrierte Form dieser Gleichung:

$$\log k_2 = b - \frac{a}{T}$$

ergibt für die drei Werte:

$$\log k_2 = 12.016 - \frac{3800}{T}.$$

Die nach dieser Formel berechneten Werte von k_2 sind in der untenstehenden Tafel mit den beobachteten Werten verglichen.

Temperatur	k_2 beobachtet	k_2 berechnet
0	0·0127	0·0125
15	0·0648	0·0664
25	0·185	0·184

Für einen Temperaturzuwachs von 10° wird diese Geschwindigkeit 2·8-fach beschleunigt.

Die obigen drei Tafeln zeigen die grösste Lösungsgeschwindigkeit in reinem Wasser. Wenn man der Tatsache Rechnung trägt, dass die Geschwindigkeit der Drehungsänderung von Milchzuckerlösungen sehr durch Basen beschleunigt wird[1]), so erschien es höchst wahrscheinlich, dass auch die Lösungsgeschwindigkeit beschleunigt würde, und so wurde der Tatbestand auch gefunden, z. B. wurde in einer $^1/_{1000}$-normalen Ammoniaklösung folgende grösste Lösungsgeschwindigkeit für das Hydrat bei 0° beobachtet:

Zeit	Konzentration	$\frac{1}{t} \log \frac{S_\infty^H - S_0^H}{S_\infty^H - S^H}$
0	14·80	—
3	18·59	0·0308
6	21·65	0·0308
10	24·71	0·0302
14	26·91	0·0294
19	28·78	0·0281
∞	34·56	—
		im Mittel 0·030

[1]) Urech, Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 2130—2133 (1882). — Trey, Diese Zeitschr. **46**, 681—719 (1903).

Durch $^1/_{1000}$-normale Ammoniaklösung wuchs die Geschwindigkeit auf das 2·4-fache.

Diese katalytische Wirkung fremder Substanzen auf die Geschwindigkeit, mit der das Gleichgewicht sich einstellt, kann dazu benutzt werden, übersättigte Lösungen zu erhalten, deren Herstellung sonst unmöglich wäre[1]), in Anbetracht der Tatsache, dass die Reaktion so langsam verläuft, dass die Lösung in bezug auf die stabile feste Phase viele Stunden, oft wohl auch Tage lang, übersättigt erhalten werden müsste, bis die gewünschte endgültige Löslichkeit der instabilen festen Phase erreicht wäre; so ist in dem Fall, dass das Anhydrid mit Wasser bei 0° rotiert wird, die Konzentration der unmittelbar sich ergebenden Lösung etwa 125, und sie würde während einer Woche langsam bis auf das Mehrfache dieses Wertes anwachsen, wenn dem nicht die Tatsache entgegenstünde, dass die Lösung, sobald die Konzentration des durch die Reaktion produzierten Hydrats grösser wird, als seine anfängliche Löslichkeit (14·80), in bezug auf das feste Hydrat übersättigt wird, und dieses bei weiterm Rühren dann ausfällt. Durch die Verwendung von $^1/_{10}$-normaler Ammoniumhydroxydlösung an Stelle von Wasser kann die hydratisierende Reaktion so sehr beschleunigt werden, dass die endgültige Löslichkeit für das Anhydrid in wenigen Minuten zu erreichen ist, noch bevor die Kristallisation des Hydrats begonnen hat. In allen solchen Fällen langsamer grösster Lösungsgeschwindigkeiten einer instabilen Substanz kann die Verwendung eines Katalysators von Nutzen sein, weil man, wenn die höchste Geschwindigkeit stark beschleunigt worden ist, die Übersättigung in bezug auf die stabile Form nur einige Minuten lang zu erhalten braucht, um die endgültige Sättigung in bezug auf die instabile Form zu erreichen. Wenn die Langsamkeit, mit der die Sättigung erreicht wird, durch eine hydratisierende Reaktion verursacht ist, so werden wahrscheinlich Basen und in geringerm Masse Säuren wirksame Katalysatoren sein.

5. Das Gleichgewicht zwischen Hydrat und Anhydrid.

Es ist in Abschnitt 3 gezeigt worden, dass:

$$K = \frac{S_\infty^H - S_0^H}{S_0^H} = \frac{C_\infty^A}{S_0^H}.$$

Die Werte von K für 0, 15 und 25°, berechnet aus den endgültigen Löslichkeiten, sind die folgenden:

---

[1]) Meusser, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 2436 (1901).

Temperatur	Anfängliche Löslichkeit S_0^H	Endgültige Löslichkeit S_∞^H	Gleichgewichts-verhältnis K
0°	14·80	34·82	1·35
15°	20·9	49·7	1·44
25°	25·3	63·4	1·51

Man sieht aus den Werten von K, dass der Grad der Hydratbil dung sehr mit steigender Temperatur abnimmt.

6. Die grösste Geschwindigkeit der Ausfällung von Milchzuckerhydrat.

Wenn die übersättigte Lösung C_H Hydrat und C_A Anhydrid im Gleichgewicht enthält, so ist C_H notwendig grösser als die anfängliche Löslichkeit des Hydrats, S_0^H. Wenn nun ein grosser Überschuss von festem Hydrat mit dieser Lösung bei tiefer Temperatur vermischt wird, so ergibt sich als unmittelbare Folge die Ausfällung von etwas Hydrat, bis die Konzentration des Hydrats in der Lösung von C_H bis auf S_0^H abnimmt. Diese Fällung stört das Gleichgewicht, das zwischen Hydrat und Anhydrid bestand, und folgegerecht wird in der Lösung aus Anhydrid langsam Hydrat gebildet. Es ist klar, dass nach dem Beginn der Fällung die weitere Fällungsgeschwindigkeit nicht grösser werden kann, als die Geschwindigkeit, mit der in der Lösung das Hydrat aus dem Anhydrid gebildet wird. Diese folgende Fällungsgeschwindigkeit kann mit Hilfe derselben Erwägungen abgeleitet werden, die bei der Diskussion der grössten Lösungsgeschwindigkeit angestellt wurden. Es wird die Annahme gemacht, dass die Oberfläche des festen Körpers so gross ist, das Rühren so gründlich und die Temperatur so tief, dass die Geschwindigkeit des physikalischen Vorgangs, der Kristallisation des gelösten Hydrats zu festem Hydrat, unvergleichlich viel grösser ist, als der chemische, der in Lösung Hydrat aus Anhydrid bildet. Unter diesen Bedingungen, nachdem die anfängliche Fällung stattgehabt hat, erreicht die Geschwindigkeit der nachfolgenden Fällung ein Maximum, und zwar dieselbe Geschwindigkeit, mit der in Lösung Hydrat gebildet oder Anhydrid zerstört wird, nämlich wie schon vorher:

$$\frac{\partial S_H}{\partial t} = \frac{\partial C_A}{\partial t} = k_1 S_0^H - k_2 C_A.$$

Das Integral dieses Ausdrucks ist:

$$\frac{1}{t} \log \frac{C_0 - (1 + K) S_0^H}{C_A - K S_0^H} = k_2,$$

wobei C_0 die anfängliche Konzentration einer in bezug auf Hydrat gesättigten Lösung bedeutet, die aber mehr Anhydrid enthält, als dem Gleichgewicht entspricht; und $K = \frac{k_1}{k_2}$.

Nun ist:
$$K = \frac{S^H_\infty - S^H_0}{S^H_0}$$
und:
$$C_A = C_t - S^H_0,$$
wobei C_t die Konzentration der Lösung zur Zeit t bedeutet. Wenn diese Werte für K und C_A in dem obigen Ausdruck substituiert werden, so ergibt sich:
$$\frac{1}{t} \log \frac{C_0 - S^H_\infty}{C_t - S^H_\infty} = k_2.$$

Der folgende Versuch wurde angestellt, um diese Fällungsgeschwindigkeit festzustellen. Eine gesättigte Lösung von Hydrat in warmem Wasser wurde hergestellt, auf 0° abgekühlt und etwa 20 Minuten lang mit einem so grossen Überschuss an festem Hydrat rotiert, als es ohne grosse Schwierigkeit möglich war. Die Lösung wurde dann analysiert und ihre Konzentration gleich C_0 gesetzt; worauf die Zeitpunkte für die Entnahme folgender Portionen von dem Augenblick dieser ersten Entnahme aus gemessen wurden. Die Konzentration nahm ab, wie folgt:

Zeit (Stunden)	Konzentration	$\frac{1}{t} \log \frac{C_0 - S^H_\infty}{C_t - S^H_\infty} = k_2$
0	64·62 (C_0)	—
12	57·01	0·0107
24	51·37	0·0106
36	47·61	0·0105
48	44·65	0·0100
∞	34·82	—
		im Mittel 0·0105

Der Wert von k_2 ist genügend konstant und stimmt sehr gut mit dem aus der grössten Lösungsgeschwindigkeit gewonnenen Werte (0·013) überein. Wahrscheinlich ist die kleine Differenz zwischen den beiden Werten durch die Tatsache bedingt, dass die Geschwindigkeit der physikalischen Fällung nicht genügend gross war, um verhindern zu können, dass die Konzentration des Hydrats in Lösung den Wert von S^H_0 etwas überschreite.

7. Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten, die sich aus der Geschwindigkeit der Drehungsänderung und aus der grössten Lösungsgeschwindigkeit ableiten.

Da die Werte von $K = \frac{k_1}{k_2}$ aus den anfänglichen und endgültigen Löslichkeiten bekannt ist, und wir den Wert von k_2 aus der grössten Lösungsgeschwindigkeit kennen, so können die Werte von k_1 und von $(k_1 + k_2)$ sogleich gefunden werden. In der folgenden Tafel sind die



Werte von $(k_1 + k_2)$ gegeben, und zwar in dem einem Falle auf diese Weise aus den vorhergehenden Löslichkeitsbestimmungen gewonnen, und zweitens aus polarimetrischen Beobachtungen der Multirotationsgeschwindigkeit. Die polarimetrischen Zahlen für 0° finden sich im zweiten Abschnitt der vorliegenden Arbeit, während die Werte für 15 und 25° aus meiner frühern Arbeit[1]) entnommen sind, wobei die Zeiten von Minuten in Stunden umgerechnet wurden.

Temperatur	Löslichkeitsversuche k_2	$\frac{k_1}{k_2} = K$	k_1	$k_1 + k_2$	Multirotationsbeobachtung $k_1 + k_2$
0°	0·0127	1·35	0·0172	0·0299	0·0304
15°	0·0648	1·44	0·0933	0·158	0·178
25°	0·185	1·51	0·279	0·464	0·475

Die Übereinstimmung der durch zwei ganz unabhängige Methoden gewonnenen Werte von $(k_1 + k_2)$ ist befriedigend.

8. Die absolute Geschwindigkeit der Hydratisierung und Dehydratisierung.

Für eine Milchzuckerlösung, die das Gleichgewicht erreicht hat, können die wirksamen Geschwindigkeiten zweier einander entgegengesetzter und einander aufhebender Reaktionen von Hydratbildung und Dehydratisieren leicht berechnet werden[2]). So ist in der endgültig gesättigten Hydratlösung die Bildungsgeschwindigkeit des Hydrats:

$$\frac{\partial C_H}{\partial t} = k_2 C_\infty^A,$$

wobei C_∞^A die Konzentration des Anhydrids ist, die der endgültigen Löslichkeit des festen Hydrats entspricht.

Für die drei Temperaturen 0, 15 und 25° sind die Werte dieser Grössen für die gesättigten Hydratlösungen die folgenden:

Temperatur	C_∞^A	k_2	$\frac{\partial C_H}{\partial t}$	% Zucker, die sich in einer Stunde umsetzen
0°	20·02	0·0127	0·254	1·46
15°	28·8	0·0648	1·87	7·52
25°	38·1	0·185	7·05	22·2

Die Berechnung der in der letzten Spalte gegebenen Werte kann am besten durch ein Beispiel erklärt werden. Im Gleichgewicht mit 100 g Wasser von 0° sind 20·02 Millimole Anhydrid und 14·80 Millimole Hydrat (siehe Abschnitt 5). In einer Stunde werden (20·02 × 0·017)

[1]) Diese Zeitschr. **44**, 490 (1903).

[2]) Vergl. Nernst, Theoretische Chemie (4. Aufl.) S. 573.



= 0·254 Millimole Hydrat in dieser Lösung gebildet, und notwendig entsteht während derselben Zeit auch die gleiche Menge Anhydrid. Die Zuckermenge, die sich in einer Stunde umsetzt, ist also 0·508 Millimole, was 1·46 % von 34·82, der gesamten in Lösung befindlichen Zuckermenge, ist.

9. Die grösste Lösungsgeschwindigkeit in Beziehung zum Gleichgewicht gelöster Substanzen im allgemeinen.

Die in dieser Arbeit gezeigte Methodik zum Studium des Gleichgewichts gelöster Substanzen lässt sich auf alle Arten Reaktionen anwenden, die langsam in Lösung statthaben, und ist unabhängig von besondern analytischen oder physikalischen Methoden zur einzelnen Bestimmung der verschiedenen in Betracht kommenden Substanzen; denn sie besteht nur in einer Änderung der gesamten Substanzmenge in Lösung, die bestimmt werden muss. Das Studium langsam fortschreitender hydratbildender Reaktionen und isomerer Umwandlungen sind zwei spezielle Anwendungen der Methodik.

Es ist wahr, dass bisher nur wenige Reaktionen dieses Charakters entdeckt worden sind; aber leider wird bei der gewöhnlichen Methodik zur Bestimmung von Löslichkeiten keine Aufmerksamkeit auf das Auffinden einer möglichen grössten Lösungsgeschwindigkeit verwandt, und die häufig beobachtete Trägheit von Lösungen im Erreichen der endgültigen Sättigung ist immer als unerfreuliche experimentelle Schwierigkeit angesehen worden, während doch diese Langsamkeit, wenn sie durch den Verlauf einer chemischen Reaktion bedingt ist, sich zu wertvollen Diensten verwenden lässt. Nach Andeutungen, die sich in der Literatur finden, ist es wahrscheinlich, dass Kobalt- und Nickeljodat und wasserfreies Mangano- und Thoriumsulfat langsame grösste Lösungsgeschwindigkeiten aufweisen. Es ist höchst wahrscheinlich, dass alle multirotierenden Zucker eine solche Geschwindigkeit besitzen. Wahrscheinlich müssen auch die Chromsalze eingeschlossen werden, weil der Farbenwechsel der Lösungen von violett nach grün sich bei Zimmertemperatur langsam vollzieht.

Es wurden verschiedene Substanzen darauf hin untersucht, ob sie gerade bei 0° eine messbare grösste Lösungsgeschwindigkeit zeigen, und zwar Jod in Wasser, in Alkohol und in Äther; Baryumnitrat, Kaliumsulfat und Natriumchlorid in Wasser. Die Ergebnisse dieser Versuche zeigen, dass diese Substanzen sich dazu bringen lassen, ihre endgültig gesättigten Lösungen von Übersättigung aus bei 0° in weniger als 15 Minuten zu bilden, wenn ein grosser Überschuss des Boden-

körpers verwandt wird, und man für inniges Vermischen der festen und flüssigen Phasen Sorge trägt. Im Falle der Jodlösungen wurde die Konzentration mit Hilfe der Farbe geschätzt, und die mit fünfzehnminutigem Rotieren gewonnenen Lösungen unterschieden sich nicht merklich von solchen, die mehrere Stunden lang rotiert worden waren. Die Zahlen, die sich auf drei Salze beziehen, sind in den untenstehenden Tafeln angegeben, in denen die Zeit, die zwischen dem Mischen des Salzes mit dem Wasser und der Entnahme einer Portion der Lösung zur Analyse verlief, in der ersten Spalte gegeben ist, während die Konzentration der entsprechenden Lösung als Anzahl Gramme des wasserfreien Salzes in 100 g Wasser in der andern Spalte zu finden ist.

	Kaliumsulfat. Konzentration		Baryumnitrat. Konzentration	
Zeit nach dem Mischen	I.	II.	I.	II.
10 Minuten	—	7·31	—	4·90
20 „	7·32	—	4·91	—
24 Stunden	7·36	7·40	4·89	4·91
48 „	7·36	7·32	—	—
Von Übersättigung aus:	7·34		4·90	

Für den Fall des Natriumchlorids wurde die Konzentration zu 35·7 g auf 100 g Wasser 15 Minuten nach dem Mischen gefunden, während die Löslichkeit bei 0°, auf gewöhnliche Weise bestimmt, nach den Angaben von sechs verschiedenen Forschern 35·5 bis 35·7 beträgt[1]).

Aus diesen Resultaten ergibt sich klar, dass, wenn Jod und diese Salze Verbindungen mit den Lösungsmitteln eingehen, diese Reaktionen selbst bei 0° mit grosser Geschwindigkeit verlaufen.

Schon lange ist bekannt, dass arsenige Säure, selbst bei Gegenwart von grossen Mengen fester Substanz, ihre gesättigte Lösung langsam bildet. Diese Tatsache hat die Hypothese gezeitigt, dass die Langsamkeit der Lösungsgeschwindigkeit durch einen langsamen Verlauf der Hydratbildung verursacht sei.

Wenn dies die Erklärung für die Langsamkeit wäre, mit der die Sättigung erreicht wird, so würde fraglos arsenige Säure eine langsame grösste Geschwindigkeit der Auflösung zeigen, und zwar unabhängig von der Berührung zwischen Bodenkörper und Lösung, ähnlich wie dies beim Milchzucker beobachtet wurde. Eine Anzahl Versuche haben jedoch schlüssig erwiesen, dass solch eine messbare grösste Lösungsgeschwindigkeit nicht vorhanden ist. Bei diesen Versuchen wurden etwa 80 g umkristallisierte arsenige Säure, 50 g Wasser und eine Hand voll Glaskugeln mit der Hand heftig in einer Flasche geschüttelt, die

[1]) Comey, Dictionary of Solubilities S. 376.

in einen Thermostaten für 25° eingetaucht war. Die Flasche wie die Glaskugeln waren vorher mehrere Tage lang mit starker Chromsäure behandelt worden, um zu verhindern, dass sie Alkali an die Lösung abgäben und dadurch die Lösungsgeschwindigkeit vergrösserten. Nach fünfzehnminutigem Schütteln waren die Konzentrationen der von Untersättigung aus gewonnenen Lösungen bei drei Versuchen 20·6, 20·6 und 20·5 g arsenige Säure für ein Liter Lösung. Gleicherweise wurden von Übersättigung aus die Werte 20·6, 20·5 und 20·7 nach fünfzehnminutigem Schütteln erhalten. Die Konzentration der übersättigten Lösungen war zu Anfang 50. Die Löslichkeit der arsenigen Säure bei 25° ist deshalb 20·6 g As_2O_3 für ein Liter Lösung, was mit dem Wert (20·4), den Bruner und Tolloczko[1]) nach achtzehnstündigem Rühren fanden, übereinstimmt. Bei andern von mir angestellten Versuchen, bei denen die relative Menge an festem Oxyd klein war, oder die Mischung des Bodenkörpers und der Flüssigkeit nicht durch die Gegenwart fremder schwerer Körper, wie Glaskugeln oder Granaten, unterstützt wurde, waren mehrere Stunden zum Erreichen der Sättigung erforderlich, und die Geschwindigkeit schwankte mit der relativen Menge des vorhandenen Bodenkörpers. Aber es ist durch die hier angeführten Versuche erwiesen, dass, wenn die erforderlichen Vorsichtsmassregeln für die innige Berührung der beiden Phasen getroffen werden, man die gesättigte Lösung sowohl von der Übersättigung her, wie von der Untersättigung aus in weniger als 15 Minuten erreichen kann. Die Langsamkeit, mit der sich die arsenige Säure gewöhnlich löst, ist also nicht durch eine langsame chemische Reaktion verursacht. Es sieht so aus, als ob unter gewöhnlichen Bedingungen das Oxyd nur langsam vom Wasser benetzt wird, weil eine Luftschicht fest an der Oberfläche des Oxyds haftet und die innige Berührung der festen mit der flüssigen Phase verhindert, die für den Lösungsvorgang erforderlich ist.

10. Zusammenfassung.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung mögen zusammengefasst werden, wie folgt:

Wasserfreier Milchzucker wurde erhalten, wenn man eine Lösung des Hydrats über 95° verdampfen liess, während bei Zimmertemperatur das Hydrat sich ausschied. Dies erweist, dass eine Übergangstemperatur irgendwo zwischen diesen beiden Punkten vorhanden ist.

Es wurden Messungen der Veränderung des Drehungsvermögens frisch bereiteter Lösungen sowohl von hydratisiertem, wie dehydrati-

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **37**, 456 (1904).



siertem Milchzucker bei 0° angestellt: in beiden Fällen liess sich die Geschwindigkeit genau durch die logarithmische Formel für unvollständige Reaktionen der ersten Ordnung ausdrücken, und es wurden auch, wie die Theorie es fordert, die Konstanten in beiden Fällen als identisch gefunden. Diese Ergebnisse sind ein weiterer Beweis dafür, dass die Multirotation dieses Zuckers durch die Änderung seines Hydratisierungszustandes in Lösung bedingt ist.

Es wurde gefunden, dass, wenn ein grosser Überschuss von Milchzuckerhydrat mit Wasser geschüttelt wird, in wenigen Minuten eine Lösung entsteht, deren Konzentration (als anfängliche Löslichkeit bezeichnet) unabhängig von der Menge angewandten Bodenkörpers ist, aber dass, entsprechend der allmählichen Dehydratisierung des gelösten Hydrats, diese Konzentration langsam ansteigt bis zu einem konstanten Grenzwert (als endgültige Löslichkeit bezeichnet), bei dem die Lösung diejenige Menge anhydrischen Zuckers enthält, die mit der konstanten Hydratmenge im Gleichgewicht steht, die der anfänglichen Löslichkeit entspricht, und die die Lösung immer enthält. Man kann deshalb immer, wenn eine Substanz diese Erscheinung einer von der Berührung zwischen den festen und flüssigen Phasen unabhängigen Lösungsgeschwindigkeit aufweist (die hier deshalb eine grösste Lösungsgeschwindigkeit genannt wird), die Geschwindigkeit und das Gleichgewicht der chemischen Umsetzung ableiten, die in der Lösung statthat, und dies ist selbst in Fällen möglich, wo die betreffende Substanz durch keine chemische, noch physikalische Methode besonders bestimmt werden kann.

Messungen dieser grössten Lösungsgeschwindigkeit wurden an Milchzuckerhydrat bei 0, 15 und 25° angestellt, deren Befunde den Forderungen des Massenwirkungsgesetzes entsprachen. Die Geschwindigkeitsänderung der Hydratbildung für diese beiden Temperaturintervalle lässt sich genau durch die gewöhnliche Gleichung:

$$\frac{\partial \log k}{\partial T} = \frac{A}{T^2}$$

ausdrücken; und der Geschwindigkeitszuwachs für eine Temperatursteigerung um 10° ist 2·8-fach. Die Reaktion wird durch *OH*-Ionen sehr beschleunigt, wie schon früher von Urech und Trey beobachtet worden war; für die Konstante wurde ein 2·4-mal grösserer Wert in 0·001-normaler Ammoniaklösung als in reinem Wasser gefunden.

Die Fällungsgeschwindigkeit des festen Hydrats aus einer mit ihm gesättigten Lösung, die aber einen Überschuss an Anhydridzucker über die dem Gleichgewichte entsprechende Menge enthielt, wurde auch gemessen, und es wurde gefunden, dass die so bestimmte Geschwindig-

keitskonstante sehr gut mit der aus den Lösungsgeschwindigkeitsbestimmungen abgeleiteten übereinstimmte.

Das Gleichgewichtsverhältnis (K) des anhydrischen und des hydratisierten Milchzuckers wurde aus der anfänglichen Löslichkeit (S_0^H) und der endgültigen Löslichkeit (S_∞^H) des festen Hydrats nach dem Ausdruck:

$$K = \frac{(S_\infty^H - S_0^H)}{S_0^H}$$

berechnet, und es wurde sein Wert zu 1·35 bei 0°, 1·44 bei 15° und 1·51 bei 25° bestimmt, was erweist, dass der Grad der Hydratbildung des Zuckers in Lösung sehr mit steigender Temperatur abnimmt. Die anfänglichen Löslichkeiten für diese drei Temperaturen sind 14·8, 20·9 und 25·3 Millimole für 100 g Wasser, und die entsprechenden endgültigen Löslichkeiten sind 34·82, 49·7 und 63·4.

Die Geschwindigkeitskonstanten (k_1 und k_2) der zwei entgegengesetzten Reaktionen, der Hydratbildung und der Dehydratation können einzeln aus diesen Löslichkeitsversuchen abgeleitet werden, während sich aus den Versuchen über Multirotation ihre Summe ($k_1 + k_2$) sich finden lässt. Es wurde gezeigt, dass beide Methoden übereinstimmende Werte ergeben.

Eine Berechnung der Zuckermenge, die in einer Stunde in der Gleichgewichtsmischung hydratisiert oder dehydratisiert wird, aus der Geschwindigkeitskonstante ergab diesen Wert zu 1·5 % der gesamten vorhandenen Menge bei 0° und zu 22·2 % bei 25°.

Es wurde die allgemeine Anwendbarkeit des Prinzips der grössten Lösungsgeschwindigkeit auf das Studium der Hydratbildung und anderer chemischer Umsetzungen in Lösung diskutiert. Einige wenige Fälle werden aus der Literatur zitiert, bei denen die Erscheinung wahrscheinlich statthat, und Versuche über die Lösungsgeschwindigkeit bei 0° von Baryumnitrat, Kaliumsulfat, Natriumchlorid und Jod in Wasser und von Jod in Alkohol und Äther, sowie über die von arseniger Säure in Wasser bei 25°, werden beschrieben. Nicht eine einzige dieser Substanzen lässt irgend eine langsame chemische Reaktion erkennen, die den Lösungsprozess begleitet. Selbst im Falle der arsenigen Säure, für die lange eine gegenteilige Meinung geherrscht hat, wurde dies klar durch die Abhängigkeit der Lösungsgeschwindigkeit von der Berührungsfläche zwischen Bodenkörper und Lösung, erwiesen, und auch dadurch, dass in 15 Minuten bei inniger Mischung ein Wert für die Löslichkeit (20·6 g As_2O_3 für ein Liter), sich finden lässt, der im wesentlichen mit dem identisch ist, den Bruner und Tolloczko nach achzehnstündigem Rühren fanden.

Research Laboratory of Physical Chemistry,
Massachusetts Institute of Technology,
Boston, Mass., Juli 1904.



Physikalisch-chemische Studien am sogenannten explosiven Antimon.

(Zweite Mitteilung.)

Von

Ernst Cohen, E. Collins und **Th. Strengers.**

(Mit 2 Figuren im Text.)

Coulometrische Untersuchungen.

31. Am Schlusse der ersten Mitteilung[1]) wurde bereits darauf hingewiesen, dass eine Wiederholung, resp. Erweiterung der Versuche von Pfeifer[2]), sowie derjenigen Poppers[3]) uns erwünscht erschien, da wir auf Tatsachen gestossen waren, welche sich mit den von genannten Autoren gemachten Mitteilungen nicht deckten.

Pfeifer hatte aus seinen Versuchen, deren Ergebnisse in die nachstehende Tabelle (Tabelle 1) eingetragen sind, den Schluss gezogen, dass „die Quantitäten metallischen Antimons stets den Quantitäten des durch denselben Strom abgeschiedenen Silbers proportional sind, und dass dieses Verhältnis unabhängig ist von dem Antimonchlorürgehalt der Lösung, von den wechselnden Mengen des mit dem Antimon verbundenen Antimonchlorürs, sowie von der Stärke und Dichte des Stromes und von der Temperatur."

Tabelle 1.

Gehalt der Lösung an $SbCl_3$ in Gew.-%	Durch Schmelzen ausgetriebenes $SbCl_3$ in %	Elektrochemisches Äquivalent (Ag = 107·93)	Atomgewicht des Antimons (Ag = 107·93)
22·2	5·5	40·54	121·62
24·8	5·6	40·56	121·68
24·8	5·5	40·48	121·44
28·7	5·6	40·34	121·02
44·3	7·3	40·51	121·53
45·3	7·6	40·31	120·39
60·6	7·9	40·37	121·11

[1]) Diese Zeitschr. **47,** 1 (1904).
[2]) Lieb. Ann. **209,** 161 (1881).
[3]) Lieb. Ann. **233,** 153 (1886).

Pfeifer sagt ferner: „Die kleinen Unterschiede (in dem elektrochemischen Äquivalent) lassen sich auf Versuchsfehler zurückführen . . . das berechnete Atomgewicht liegt zwischen dem bisher streitigen Atomgewicht 120 und 122."

Ein Teil der Arbeit Pfeifers wurde von Popper erweitert. Da ersterer zu dem Schluss gelangte, dass das Antimon nach dem Faradayschen Gesetze zur Abscheidung kommt, beabsichtigte Popper, auf diesem Wege eine genaue Atomgewichtsbestimmung dieses Elementes auszuführen.

Er elektrolysierte deshalb salzsaure Lösungen von Antimontrichlorid von 7, resp. 22 Gew.-Proz. $SbCl_3$. Das Material, welches bei der Elektrolyse aus den 7%igen Lösungen erhalten wurde, war nicht-explosiv, während solches wohl der Fall war mit den Stangen, welche aus der 22%igen Lösung hergestellt waren.

Wie bei Pfeifers Bestimmungen beziehen die elektrochemischen Äquivalente der nachstehenden Tabelle 2 sich auf den Regulus, welcher nach dem Austreiben des $SbCl_3$ entstand.

Tabelle 2.

Gehalt der Lösung an $SbCl_3$ in Gew.-%	Elektrochem. Äquivalent des Sb ($Ag = 107.93$)	Atomgewicht des Sb ($Ag = 107.93$)	Gehalt der Lösung an $SbCl_3$ in Gew.-%	Elektrochem. Äquivalent des Sb ($Ag = 107.93$)	Atomgewicht des Sb ($Ag = 107.93$)
7	40·25	120·75	22	40·43	121·29
7	40·39	121·17	22	40·47	121·41
7	40·43	121·29	22	40·45	121·35
7	40·42	121·26	22	40·47	121·41
7	40·43	121·29	22	40·48	121·44
7	40·46	121·38	22	40·52	121·56
7	40·34	121·02			
7	40·37	121·11			
7	40·28	120·84			

In einer zweiten Versuchsreihe, in welcher noch einige Verbesserungen in der Isolierung des Silbercoulometers angebracht wurden, fand Popper bei den 7%igen Lösungen das Äquivalent 40·33, somit das Atomgewicht des Antimons gleich 120·99.

Er bemerkt hierzu, dass die von ihm erhaltenen Werte des Atomgewichts um eine ganze Einheit von demjenigen abweichen, welchen Cooke[1]) auf rein chemischem Wege gefunden hat (120·0).

Da er nun weder in seiner eigenen Methode, noch in derjenigen Cookes, einen Fehler zu entdecken vermag, schliesst er mit den Worten: „Sollte nicht die Entdeckung des Elements Germanium durch Winkler

[1]) Proc. Americ. Acad. new. ser. **5**, whole series **13**, 1 (1878); **7**, 251 (1880).

den Weg andeuten, auf welchem die Lösung des vorliegenden Rätsels zu suchen sei?"

Während Ostwald (1891) in seinem Lehrbuch[1]) die Popperschen Bestimmungen zur Berechnung des Atomgewichts verwertete (neben denjenigen von Schneider[2]), Cooke[3]) und Bongartz[4]) bezweifelte Clarke[5]), ob das ausgeschmolzenene Metall frei ist von Nebenbestandteilen, und ob während der Elektrolyse nicht Nebenreaktionen stattgefunden haben. Es wird sich später zeigen, dass Clarkes Vermutungen teilweise richtig sind.

32. Betrachtet man die Tabellen 1 und 2 näher, so zeigt es sich, dass darin nicht unbedeutende Schwankungen vorkommen in den elektrochemischen Äquivalenten, welche bei Lösungen von demselben Prozentgehalt an $SbCl_3$ erhalten wurden.

Da wir nun einerseits an der Genauigkeit der beschriebenen Versuche von Pfeifer und Popper zweifelten, anderseits uns aber die Frage, ob das Faradaysche Gesetz bei der Elektrolyse den genannten Lösungen ohne Komplikation Gültigkeit besitzt, wichtig erschien für die nähere Kenntnis der Vorgänge, welche sich bei der Bildung des explosiven (resp. inexplosiven) Antimons abspielen, so haben wir die Versuche von Pfeifer und Popper wiederholt und erweitert unter Beachtung der grössten Vorsichtsmassregeln.

Eine grössere Genauigkeit schien schon deshalb erreichbar, da jetzt durch die schönen Arbeiten von Kahle und Richards[6]) und seinen Mitarbeitern die Bedingungen, welche man zur Erreichung genauer Resultate mit dem Silbercoulometer einzuhalten hat, genügend erforscht sind.

33. In erster Linie studierten wir auf coulometrischem Wege die Elektrolyse von salzsäurehaltigen $SbCl_3$-Lösungen, deren Gehalt zwischen 2·3 und 83·3 Gew.-Proz. $SbCl_3$ lag.

Wenn wir hier immer von Gewichtsprozenten reden, so findet dieses seinen Grund darin, dass sich unsere Bestimmungen direkt an diejenigen von Pfeifer und Popper anschliessen sollten. Wir werden später noch auf die Frage zurückkommen, ob das Rechnen nach Vo-

---

[1]) Lehrbuch der allgem. Chemie **1,** 53 (1891).

[2]) Pogg. Ann. **98,** 293 (1856).

[3]) Loc. cit.

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **16,** 1942 (1883).

[5]) The Constants of nature. A recalculation of the Atomic Weights, p. 226. Washington 1897.

[6]) Wied. Ann. **67,** 1 (1899). — Proc. Americ. Acad. of Arts and Sciences **35,** 123 (1899). — Diese Zeitschr. **32,** 321 (1900); **41,** 302 (1902).

lumenprozenten, resp. nach Äquivalenten pro Liter hier, als mehr den Erscheinungen entsprechend, zu betrachten ist.

34. Auf die Reinheit der benutzten Materialien war natürlich grosser Wert zu legen. Das benutzte Antimontrichlorid war von Merck bezogen worden; 20 g wurden in Weinsäure, welche keine Verunreinigung enthielt, aufgelöst, sodann mit reiner überschüssiger Schwefelnatriumlösung behandelt und auf dem Wasserbade während einiger Stunden digeriert. Die Lösung blieb völlig unverändert[1]).

Später bereiteten wir selbst eine grössere Menge Antimontrichlorid nach der von Hensgen beschriebenen Methode[2]) und überzeugten uns jedesmal von der Reinheit des durch Fraktionierung erhaltenen Produkts.

Mehrere Kilogramm von diesem $SbCl_3$ wurden mit reinem kohlensauren Natrium, welches kein fremdes Metall enthielt, gefällt; das entstandene Sb_2O_3 wurde mit heissem Wasser ausgewaschen und mit reinstem Cyankalium (in welchem sich fremde Metalle nicht nachweisen liessen), im Perrotschen Ofen zu Metall reduziert. Die benutzten Tiegel waren zuvor in diesem Ofen mit demselben Cyankalium behandelt: fremde Metalle waren in dem Schmelzflusse nicht vorhanden.

Das geschmolzene Antimon wurde in Zylinder aus Asbestpapier, welche mit Kupferdraht umwickelt und am untern Ende mit Asbestfasern verschlossen waren, ausgegossen. Nach dem Erstarren wurde das Asbestpapier entfernt und die entstandenen Stangen mit Salzsäure gereinigt.

Zur Kontrolle lösten wir 20 g dieses Metalls in reiner Salpetersäure unter Zusatz von 75 g reiner Weinsäure. Die in dieser Weise entstandene Lösung wurde mittels Stückchen Natrium alkalisch gemacht. Beim Zusatz von einer Schwefelnatriumlösung entstand, auch auf dem Wasserbade, kein Niederschlag. Die Lösungen des $SbCl_3$ wurden bereitet, indem man das reine Salz in reiner Salzsäure von 1·12 spez. Gew. bei 15° löste, nach vorheriger annähernder Abwägung der betreffenden Komponenten. Die genauere Zusammensetzung der Lösungen wurde später auf elektrolytischem Wege (vgl. § 14) ermittelt.

---

[1]) Da das Antimon manchmal bleihaltig in den Handel gelangt, und das elektrochemische Äquivalent dieses Metalls höher ist, als dasjenige des Antimons, galt es besonders darauf zu sehen, dass Blei in den benutzten Stoffen nicht zugegen war. Übrigens fanden wir später, dass eventuell vorhandenes Blei keinen Fehler in den Bestimmungen hervorruft, indem es unter den hier herrschenden Verhältnissen nicht in wägbarer Masse an die Kathode geht.

[2]) Rec. trav. chim. des Pays-Bas **9**, 381 (1890).



35. Die Elektrolyse fand statt in dem Apparate, welcher in § 10 beschrieben ist. Bei jedem Versuch wurden zwei Silbercoulometer in den Stromlauf geschaltet, eines vor und ein zweites hinter den Antimontrichloridlösungen.

Die Coulometer bildeten zwei innen mattierte Platinschalen (Inhalt etwa 200 ccm). Wir möchten nicht unterlassen, hier darauf hinzuweisen, dass derartige Schalen sich zu coulometrischen Bestimmungen ganz besonders eignen, da man ein recht grosses Quantum Silber auf dieselben niederschlagen kann, ohne Gefahr zu laufen, dass beim nachherigen Auswaschen Metall verloren geht. Die Menge des niedergeschlagenen Silbers wechselte dann auch in unsern Versuchen zwischen 25 und 50 g; bei den wohl meistens zu derartigen Bestimmungen benutzten Platintiegeln hält es äusserst schwer, ohne jeglichen Verlust zu arbeiten.

Als Elektrolyten benutzten wir eine 10—15%ige neutrale Silbernitratlösung: ein Unterschied liess sich beim Gebrauch verschieden konzentrierter Silberlösungen nicht nachweisen.

Die als Anode benutzten Silberplatten waren aus Silber gegossen, das uns von Herrn Dr. Hoitsema, Generalkontrolleur der Niederländischen Münze, in zuvorkommender Weise leihweise zur Verfügung gestellt worden war. In 100 g dieses Materials konnten wir Spuren fremder Metalle nicht nachweisen.

Der Durchschnitt der kreisrunden Silberplatten war 6·5 cm, die Dicke 4 mm. Dieselben wurden unwickelt mit Filtrierpapier (Schleicher und Schüll), welches mit Fluorwasserstoffsäure ausgewaschen war. Jede Platte hing an einem dicken Platindraht. Die Coulometerschalen wurden nach Beschickung mit der Silberlösung mit einer Glasplatte abgedeckt, welche durch ein eingebohrtes Loch den Platindraht durchliess.

Grosse Aufmerksamkeit wurde der guten Isolierung des ganzen zugewendet. Die Zuleitungsdrähte waren stark isoliert und wurden als Luftleitungen angelegt. Jede Coulometerschale stand auf einer Kupferplatte, welche den Strom zuleitete. Diese Platte lag ihrerseits auf einer Glasplatte, welche auf Porzellanisolatoren auf dem Arbeitstisch aufgestellt war.

Zur Orientierung wurde in den Strom, welcher von 1—3 Akkumulatoren geliefert wurde, ein technisches Ampèremeter, in 0·1 Amp. geteilt, eingeschaltet. Ausserdem befand sich ein Regulierwiderstand in der Leitung.

Ferner sei noch bemerkt, dass aufs sorgfältigste darauf geachtet wurde, dass die betreffenden Lösungen in der elektrolytischen Zelle nicht durch Spuren fremder Metalle verunreinigt wurden. Deshalb

wurden die Platindrähte, welche als Kathode fungierten, an dicke Drähte aus demselben Metalle befestigt. Somit waren die Lösungen stets nur mit Antimon und Platin in Berührung.

36. Der Gang der Versuche war nun folgender: Nachdem die Platindrähte (Kathoden) gewogen waren, wurden dieselben in die betreffenden Bechergläser eingehängt; die Silbercoulometer wurden eingeschaltet, und man schloss den Strom.

Anfänglich soll die Stromstärke nicht über einige Hundertstel Ampère betragen; überschreitet man diesen Wert, so tritt Wasserstoffentwicklung an der Kathode ein, was zu groben Fehlern führen könnte. Sobald der Antimonüberzug einen gewissen Betrag erreicht hat, kann die Stromintensität auf 0·3 Amp. gebracht werden.

Nach Beendigung der Elektrolyse wurden die Stangen, welche sich gebildet hatten, schnell mit verdünnter Weinsäurelösung[1]), mit Wasser, Alkohol, Äther gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Zur Austreibung des $SbCl_3$ verfuhren wir wie in § 14 ausführlich beschrieben ist. Nachdem der zurückbleibende Regulus in der dort beschriebenen Art und Weise mit Alkoholäther abgewaschen war, wurde ein trockener Luftstrom durch das Explosionsrohr geleitet und unter fortwährender Erwärmung der Alkoholäther vertrieben. Nach völligem Erkalten wird das (zuvor gewogene) Explosionsrohr samt Regulus (und Platindraht, welcher noch in dem Regulus geblieben ist) gewogen.

Die Behandlung des Coulometers erheischt besondere Sorgfalt. Sobald der Strom nach dem Versuch unterbrochen ist, wird die Anode entfernt und die Silberlösung schnell abgegossen und durch heisses Wasser ersetzt. Nach einigen Minuten giesst man dieses ab. Zur Vorsicht erst in eine Porzellanschale, um nachzusehen, ob sich nicht eventuell kleine Silberteilchen beim Ausspülen abgelöst haben. Wie bereits oben bemerkt wurde, geschieht dieses fast niemals. Im Gegenteil, das Metall haftet so fest an der mattierten Schale, dass es nur durch anhaltendes Reiben mit den Fingern entfernt werden kann.

Sobald das Waschwasser nicht mehr auf Silber reagiert, kann zum Trocknen der Schalen geschritten werden. Lord Rayleigh und Mrs. Sidgwick[2]) haben gefunden, dass nur durch Erhitzen des Silbers auf sehr hohe Temperatur die letzten Spuren eingeschlossener Mutterlauge losgelassen werden. Um indes unsere Schalen nicht zu sehr zu ge-

[1]) Vgl. die erste Mitteilung: Diese Zeitschr. **47**. 1 (1904), Note auf Seite 12.
[2]) Phil. Trans. Roy. Soc. London **175**, 411 (1884).



fährden, haben wir uns damit begnügt, die Schalen bei 160° zu trocknen. Jedenfalls ist es möglich, dass die kleinen Unterschiede in dem Gewicht der unter absolut gleichen Bedingungen entstandenen Niederschläge in demselben Versuch (2 pro 10000), auf das Unterlassen dieser Massregeln zurückzuführen sind. Indes haben diese Abweichungen für uns hier gar keine Bedeutung, wie sich weiter unten zeigen wird.

Es wurden mit jeder Lösung Doppelversuche angestellt.

Beispielsweise sei hier einer unserer Versuche etwas ausführlicher mitgeteilt:

Elektrolyse einer 15·6-gewichtsprozentigen $SbCl_3$-Lösung.

Silbercoulometer Nr. 1:	
Gewicht der Platinschale + Silber	73·1290 g
„ „	36·7310 g
Gewicht des Silbers	34·4610 g
Silbercoulometer Nr. 2:	
Gewicht der Platinschale + Silber	71·4530 g
„ „	34·9902 g
Gewicht des Silbers	36·4628 g
Gewicht des Explosionsrohrs + Regulus + Pt-Draht	55·0281 g
„ „	41·0780 g
Gewicht des Regulus + Pt-Draht	13·9501 g
„ „ „	0·2696 g
Gewicht des Regulus	13·6805 g

Hieraus berechnet sich das Äquivalentgewicht des Antimons zu:

$$\frac{107{\cdot}93}{36{\cdot}4628} \times 13{\cdot}6805 = 40{\cdot}49.$$

37. Wir haben uns durch besonders dazu angestellte Versuche, deren Beschreibung nicht unterlassen werden darf, davon überzeugt, dass in dem Regulus, der in der beschriebenen Weise erhalten wird, weder Chlor, noch Sauerstoff in solcher Menge zugegen ist, dass dieselbe unsere Versuchsresultate beeinflussen konnte. Etwa 40 Gramm Regulus, von verschiedenen Versuchen herrührend, wurde zu diesem Zwecke in (chlorfreier) Salpetersäure—Weinsäure gelöst und zeigte sich tatsächlich chlorfrei.

Zur Auffindung von Sauerstoff schlugen wir den folgenden Weg ein:

Nachdem in der oben beschriebenen Weise aus etwa 20%iger (bzw. 55%) $SbCl_3$-Lösung explosives Antimon hergestellt worden, und das elektrochemische Äquivalent bestimmt worden war, wurde der betreffende Regulus im Explosionsrohr (das in diesem Falle an der sonst

geschlossenen Seite von einem offenen, verjüngten Rohr versehen war) im Wasserstoffstrom erhitzt.

Der Wasserstoff, welcher aus reinstem Zink und reiner Schwefelsäure dargestellt wurde, ging durch folgende Apparate: 1. Waschflasche, gefüllt mit Quecksilberchloridlösung; 2. Waschflasche, gefüllt mit Bleiacetatlösung; 3. ein mit Watte gefülltes Rohr; 4. Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure; 5. Jenarohr, in welchem sich eine reduzierte Spirale aus Kupfergaze befand, welche mittels eines Gasofens erhitzt wurde; 6. ein Chlorcalciumrohr.

Sodann passierte der Gasstrom den geschmolzenen Regulus, um endlich in drei gewogene Chlorcalciumröhrchen einzutreten, wo eventuell gebildetes Wasser festgelegt werden konnte. Zur Kontrolle wurde auch die Gewichtsabnahme des Regulus nach dem Versuch bestimmt.

Nachdem ein blinder Versuch ausgeführt worden war, und der Wasserstoff nach längerer Durchströmung des Apparats die vorhandene Luft vertrieben hatte, ward zu den Versuchen geschritten.

Wir fanden:

Tabelle 3.

	Gewicht des Regulus	Gebildetes Wasser	Abnahme des Gewichts des Regulus
A. Reguli von explosivem Antimon aus einer etwa 55%igen $SbCl_3$-Lösung.			
1.	12·2674	1·9 mg	2·8 mg
2.	12·2159	10·8 mg	13·2 mg
B. Reguli von explosivem Antimon aus einer etwa 20%igen $SbCl_3$-Lösung.			
1.	13·0620	2·9 mg	2·6 mg
2.	13·0509	2·9 mg	3·8 mg

Die geringen Mengen Wasser, welche gebildet wurden, rühren von den Produkten her, welche sich beim Ausschmelzen im Explosionsrohr bilden. Wir haben ja früher (erste Mitteilung § 23) gesehen, dass in den explosiven Stangen ein Geringes an Wasser vorhanden ist. Jedenfalls, und das ist hier die Hauptsache, können wir die hohen Werte, welche in den nachstehend beschriebenen Versuchen für das Äquivalent des Antimons gefunden wurden, nicht auf Rechnung vorhandener Oxydationsprodukte des Metalls setzen, da wir dann in den hier beschriebenen Versuchen die etwa 50fache Menge Wasser hätten finden müssen[1]).

[1]) Eine einfache Rechnung ergibt, dass dann (vgl. Tabelle 6 Versuch 22 und 16) in obigen Versuchen:

$$\frac{40{\cdot}1 \times 36{\cdot}2094}{107{\cdot}93} = 147, \text{ bzw. } \frac{40{\cdot}1 \times 36{\cdot}4628}{107{\cdot}93} = 165 \text{ mg}$$

Wasser hätten entstehen müssen, wenn wir das Äquivalentgewicht des Antimons vorläufig 40·1 setzen.

38. Ehe wir zu den eigentlichen Versuchen schritten, schien es uns nötig, weiter noch die Frage zu beantworten, inwiefern die Temperatur und geringe Schwankungen in dem Salzsäuregehalt der Lösungen einen Einfluss auf das gefundene Äquivalentgewicht ausüben könnten. Weder Pfeifer, noch Popper hatten diese Frage gestellt.

39. Der Lösung der ersten Frage kommt schon deshalb eine gewisse Bedeutung zu, da die Versuche von Cohen und Ringer (vergl. § 28) ergeben hatten, dass die Temperatur Einfluss auf die Art des gebildeten Produktes hat: während z. B. aus einer 15·6%igen Lösung bei 0° explosives Antimon entsteht, bildet sich, ceteris paribus, bei 30° nicht-explosives Antimon. Ausserdem aber konnte die Beantwortung der Frage zeigen, ob es nötig wäre, bei weitern Versuchen auf Konstanz der Temperatur zu achten.

Wir verfuhren nun folgendermassen: Ein grösseres Quantum einer 18·30%igen Lösung wurde über zwei Bechergläser verteilt und in der beschriebenen Weise mit Einschaltung von zwei Coulometern der Elektrolyse unterworfen.

Die erste Zelle stand in einem Kryostaten bei — 15°. Dieser Apparat bestand aus einem kupfernen Zylinder, in welchem sich ein Gemisch von feingestossenem Eis und Kochsalz befand. Der Zylinder wurde in eine Holzkiste eingesetzt; der Raum zwischen den beiden Gefässen wurde mit Sägemehl ausgefüllt. In dieser Weise gelang es leicht, die Temperatur während zwei Tagen und Nächten konstant zu erhalten, doch wurde die Elektrolyse auch des Nachts beaufsichtigt, zwecks regelmässiger Erneuerung der Kältemischung.

Die zweite Zelle stand in einem Wasserthermostaten (mit Paraffinöl abgedeckt), welcher mittels eines Ostwaldschen Toluolregulators auf 75° gehalten wurde. Bei dieser Temperatur verdampfte die Antimonlösung ziemlich stark; zwecks Vermeidung einer Konzentrationsänderung brachten wir einen Glasstab mit weisser Emailspitze mit der Oberfläche der Lösung in Berührung und spannten den Stab in ein Stativ ein. Es wurde nun dafür gesorgt, dass durch Nachfüllen von verdünnter Salzsäure (dieselbe, welche zur Herstellung der Lösung gedient hatte), die Spitze stets mit der Oberfläche der Lösung in Berührung blieb.

Dass in dieser Weise Konzentrationsänderungen in bezug auf Antimon tatsächlich vorgebeugt wurde, zeigt nachstehende Analyse:

Ursprünglich enthielten beide Lösungen 18·30% $SbCl_3$

Nach Beendigung der Elektrolyse (24 Stunden) wurde gefunden:

in der Lösung, welche auf + 75° gehalten war:	in der Lösung, welche auf — 15° gehalten war:
a. 18·20% $SbCl_3$	a. 18·33% $SbCl_3$
b. 18·33% „	b. 18·33% „

Die Ergebnisse der Coulometerversuche sind in der Tabelle 4 zusammengestellt:

Tabelle 4.

Versuchsnummer	Gewicht des Silbers im Coulometer 1	Gewicht des Silbers im Coulometer 2	Gewicht des Antimons	Elektrochemisches Äquivalent ($Ag = 107.93$)	Atomgewicht ($Ag = 107.93$)
			Temperatur + 75°.		
36.	28·6918	28·7048	10·7373	**40·37**	121·11
38.	24·1191	24·1422 [1])	9·0240	**40·39**	121·17
39.	32·6416	32·6325	12·2049	**40·35**	121·15
			Temperatur — 15°.		
37.	24·1191	24·1422 [1])	9·0496	**40·51**	121·53
40.	31·2463	31·2393	11·7216	**40·49**	121·47

Es ergibt sich hieraus, dass ein Unterschied von 90° nur einen geringen Einfluss auf das gefundene Äquivalentgewicht ausübt, dass also bei weitern Versuchen auf Temperaturkonstanz kein Gewicht zu legen ist. Indes sei hier bemerkt, dass grössere Schwankungen als 6° auch später nicht vorgekommen sind, so dass unsere Messungen als von der Temperatur nicht affiziert betrachtet werden müssen.

40. Für unsere Versuchspraxis war die Frage nach einem etwaigen Einfluss geringer Schwankungen in dem Gehalt der Salzsäure, welche zur Bereitung der Lösungen benutzt wurde, insofern von Wichtigkeit, als das spez. Gewicht derselben meistens nur annähernd (mit dem Aräometer) bestimmt wurde. Abweichungen bis 1% könnten dabei vorkommen. Sollte es sich indes herausstellen, dass derartige Schwankungen keinen bemerkbaren Einfluss auf den Wert des gefundenen Äquivalentgewichts ausübten, so durften wir uns dieser Herstellungsweise weiter bedienen.

Tabelle 5 enthält unsere Ergebnisse in dieser Richtung.

Tabelle 5.

Gehalt der Lösung an $SbCl_3$ in Gew.-%	Gehalt der Lösung an HCl in Gew.-%	Äquivalentgewicht des Antimons
16·91	12·3	40·54
16·91	20·7	40·51
30·0	11·1	40·52
30·0	17·5	40·54

Die hier beschriebene Art der Herstellung der Lösungen wurde dann auch weiter benutzt.

[1]) Genauer als der Wert des Coulometers 1.



A. Wässerige Lösungen von Antimontrichlorid.

41. Nach dem Vorhergehenden sind unsere Ergebnisse, welche in der Tabelle 6 zusammengestellt sind, ohne weiteres verständlich.

Tabelle 6.

Versuchs-Nr.	Gehalt der Lösung an $SbCl_3$ in Gew.-%	Gewicht des Silbers im Coulometer 1	Gewicht des Silbers im Coulometer 2	Gewicht des abgeschiedenen Antimons	Äquivalentgewicht des Antimons ($Ag = 107·93$)		Atomgewicht des Antimons ($Ag = 107·93$)
25.	2·3	45·2069	45·2019	16·8747	40·28	**40·29**	120·84
29.	2·3	39·0805	39·0816	14·5914	40·29		120·87
26.	5·0	45·2019	45·2069	16·9175	40·38	**40·39**	121·14
28.	5·0	39·0805	39·0816	14·6298	40·39		121·17
6.	5·3	50·3791	50·3860	18·8627	40·40		121·20
9.	5·3	33·7224	33·7203	12·6206	40·38	**40·40**	121·14
14.	5·3	40·0810	40·0794	15·0054	40·41		121·23
4.	14·4	30·9633	34·9680	13·1219	40·49		121·47
5.	14·4	50·3791	50·3860	18·8881	40·46	**40·47**	121·38
8.	14·4	33·7224	33·7203	12·6470	40·47		121·41
21.	15·6	25·3416	25·3407	9·5049	40·48		121·44
23.	15·6	36·4610	36·4628	13·6805	40·49	**40·49**	121·47
24.	15·6	36·4610	36·4628	13·6803	40·49		121·47
16.	18·8	36·2088	36·2094	13·5984	40·53	**40·53**	121·59
18.	18·8	36·9531	36·9566	13·8618	40·53		121·59
10.	52·2	38·9046	38·9098	14·6212	40·56	**40·57**	121·68
12.	52·2	40·0810	40·0794	15·0689	40·58		121·74
22.	55·7	36·4610	36·4628	13·7122	40·58	**40·59**	121·74
27.	55·7	39·0805	39·0816	14·7014	40·59		121·77
15.	83·3	36·2088	36·2094	13·6305	40·63		121·89
17.	83·3	—	39·6998	14·9424	40·61	**40·63**	121·83
19.	83·3	36·9531	36·9566	13·8998	40·64		121·92

Die Tabelle zeigt aufs deutlichste, dass das durch Elektrolyse salzsäurehaltiger $SbCl_3$-Lösungen gefundene Äquivalent- (resp. Atom-) gewicht des Antimons eine Funktion der Zusammensetzung der Lösung ist. Wir können hieraus sofort schliessen, dass die Versuche Poppers, welche das Atomgewicht des Antimons zu bestimmen bezweckten, ganz zufällige Werte geliefert haben. Dass man im allgemeinen ohne weiteres den richtigen Wert des Atomgewichts nach diesem Verfahren nicht finden kann, leuchtet ein bei der Veränderlichkeit der Zahlenwerte der letzten Kolumne. Dieselben steigen regelmässig an, und zwar von 120·84 bis 121·92.

B. Methylalkoholische Lösungen von Antimontrichlorid.

42. Speziell dazu angestellte Versuche hatten ergeben, dass bei der Elektrolyse salzsaurer methylalkoholischer Lösungen des Antimontrichlorids gleichartige Erscheinungen, wie in den wässerigen Lösungen

auftreten. Auch in diesem Falle entsteht unter gewissen Bedingungen ein „explosives Antimon.“ Der Kürze halber geben wir an dieser Stelle eine tabellarische Übersicht über die diesbezüglichen Versuche, welche bei 15° angestellt wurden; aus Tabelle 7 ist überdies ersichtlich, wie sich die betreffenden Produkte der Elektrolyse beim Stossen (resp. Kratzen) verhielten. (Vgl. auch Tabelle 1 § 26, welche für wässerige Lösungen gilt).

Tabelle 7.

Salzsäurehaltige methylalkoholische Lösungen.
(HCl-Gehalt des Methylalkohols 32 Gew.-%).

Versuchs-nummer	Gehalt der Lösung an $SbCl_3$ in Gew.-%	Beim Erhitzen ausgetriebenes $SbCl_3$ in Gew.-%		Bemerkungen
1.	3·64	1·30, 1·06	1·18	nicht explosiv
2.	13·06	1·87, 1·82	1·85	nicht explosiv
3.	23·98	1·97, 1·66	1·83	nicht explosiv
4.	44·53	1·91, —	1·91	nicht explosiv
5.	48·56	3·83, —	3·83	explosiv
6.	50·75	4·22, —	4·22	explosiv
7.	51·80	3·78, —	3·78	explosiv
8.	58·90	6·45, —	6·45	explosiv
9.	64·46	7·41, 7·36	7·39	explosiv
10.	86·44	10·52, 9·87	10·20	explosiv

43. Mit einigen von diesen Lösungen wurden nun Coulometerversuche ausgeführt. Die mit bezug auf $SbCl_3$ weniger konzentrierten Lösungen mussten dabei ausser Betracht bleiben, da dieselben auch bei ganz geringer Stromdichte stets Wasserstoff an der Kathode entwickelten. Wir geben in nachstehender Tabelle 8 die Daten, welche sich auf die konzentrierten Lösungen beziehen:

Tabelle 8.

Versuchs-nummer	Gehalt der Lösung an $SbCl_3$ in Gew.-%	Gewicht des Silbers im Coulometer 1	Gewicht des Silbers im Coulometer 2	Gewicht des Antimons	Äquivalent-gewicht des Antimons ($Ag = 107·93$)		Atomgewicht des Antimons ($Ag = 107·93$)
1.	44·53	25·8890	25·8852	9·6305	40·15 (?)		120·45
2.	64·46	25·8890	25·8852	9·7171	40·51	40·51	121·53
3.	64·46	25·8890	25·8852	9·7154	40·51		121·53
4.	86·44	43·0088	42·9951	16·1778	40·60	40·60	121·80
5.	86·44	43·0088	42·9951	16·1734	40·59		121·77

Auch hier finden wir somit eine Zunahme des Äquivalentgewichts des Antimons, und zwar ganz analog wie bei den wässerigen Lösungen. Kahlenbergs[1]) Auffassung, dass die Abscheidung des Antimons in methylalkoholischer Lösung dem Faradayschen Gesetze ohne weiteres unterliegt, wird durch unsere Versuche nicht bestätigt, doch wir weisen darauf hin, dass die diesbezüglichen Versuche des amerikanischen Forschers nur einen orientierenden Charakter besassen.

C. Wässerige Lösungen von Antimontribromid.

44. Auch diese Lösungen haben wir in den Kreis unserer Untersuchungen gezogen. Wir bereiteten das $SbBr_3$ indem wir reines Sb_2O_3 in wässeriger Bromwasserstoffsäure lösten. Letztere war nach Kekulés[2]) Vorschrift dargestellt worden und hatte ein spez. Gewicht von 1·43 bei 15° (44 Gew.-Proz. HBr). Auch benutzten wir zur Darstellung des Tribromids das von Nicklès[3]) beschriebene Verfahren.

Das erhaltene Produkt wurde nach fraktionierter Destillation in trockenen Reagensröhren gesammelt und aufbewahrt.

Die Elektrolyse, sowie die Bestimmung der Zusammensetzung der entstandenen Stäbe wurde in der nämlichen Weise ausgeführt, wie früher beim Trichlorid beschrieben wurde.

Die Tabelle 9 enthält die erhaltenen Zahlenwerte:

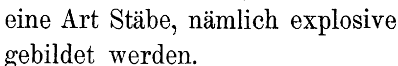
Tabelle 9.

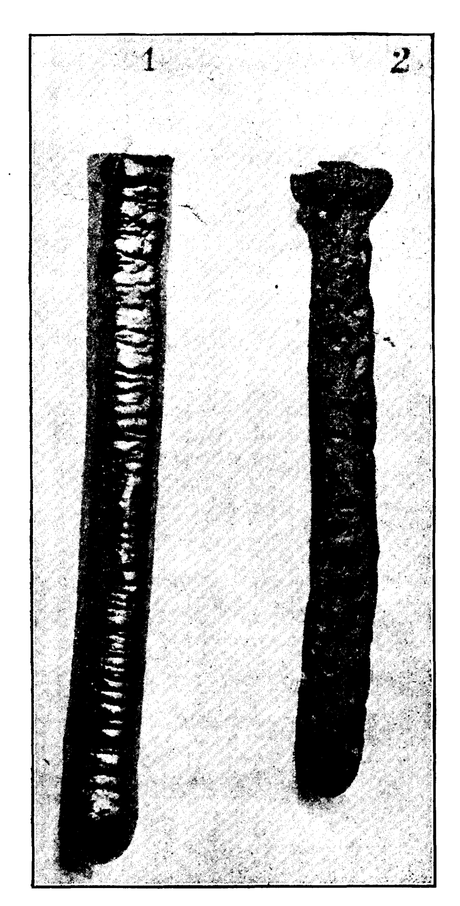
Gehalt der Lösung an $SbBr_3$ in Gewichts-%		Beim Erhitzen ausgetriebenes $SbBr_3$ in %		Bemerkungen
4·30 4·35	4·33	11·03 11·32	11·18	explosiv
6·74 6·90	6·82	10·68 10·80	10·74	explosiv
14·31 14·34	14·33	12·34 12·53	12·44	explosiv
29·88 29·97	29·93	13·88 14·08	13·98	explosiv
39·27 39·55	39·41	14·10 14·31	14·21	explosiv
56·45 56·65	56·55	13·26 13·57	13·42	explosiv
68·36 68·45	68·41	14·05 14·45	14·25	explosiv

Die Stangen aus allen Lösungen waren somit explosiv; indes ist

[1]) Journ. of physical Chemistry **4,** 351 und 352 (1900).
[2]) Lieb. Ann. **130,** 14 (1864).
[3]) Compt. rend. **48,** 837 (1859).

hierbei zu bemerken, dass dieselben sich weniger leicht zur Explosion bringen liessen, als diejenigen aus den korrespondierenden Trichloridlösungen. Nur einmal gelang es beim Einstampfen einer Stange im Mörser die Explosion herbeizuführen, welche indes nur lokal eintrat. Werden die Stangen gleichmässig erhitzt, so explodieren dieselben plötzlich durch die ganze Masse. Auch der Induktionsfunken führt dieses Resultat herbei; doch müssen wir dazu bemerken, dass es auch vorkam, dass in diesem Fall nur lokale Explosion stattfand.

Wird die Menge des durch Erhitzen und Schmelzen ausgetriebenen Tribromids als Funktion der Konzentration der Lösung, in welcher die Stäbe entstanden sind, graphisch dargestellt, so zeigt die betreffende Kurve nicht einen Knick, wie diejenige, welche sich auf die Trichloridlösungen bezieht (vgl. § 26). Es liess sich dieses erwarten, da hier nur  eine Art Stäbe, nämlich explosive gebildet werden.



Zum Vergleich sind in der nebenstehenden Figur die photographischen Abbildungen von Stangen aus Tribromidlösung (Nr. 2) und Trichloridlösung (Nr. 1) nebeneinander gestellt. Erstere zeigt tiefe Höhlungen, letztere ein glattes Aussehen an der Oberfläche. Wird die Stromstärke (resp. Dichte) sehr sorgfältig reguliert, d. h. sehr niedrig gehalten, wie dies bei den später zu beschreibenden Coulometerversuchen der Fall war, so lassen sich auch aus Tribromidlösungen Stäbe mit kompakter glänzender Oberfläche erzielen.

45. Den Einfluss der Stromdichte auf die Zusammensetzung der Stangen ersieht man durch Vergleich von Tabelle 9 mit der nachstehenden (Tabelle 10). Für erstere gilt die Stromdichte 0·3 Amp. pro 1 qcm, für letztere 0·004 Amp. pro 1 qcm.

Tabelle 10.

Gehalt der Lösung an $SbBr_3$ in Gewichts-%	Beim Erhitzen ausgetriebenes $SbBr_3$ in Gewichts-%	Bemerkungen
8·25, 8·39 } 8·32	15·13, 15·40, 15·17 } 15·23	explosiv
16·52, 16·60 } 16·54	16·35, 16·30, 16·39 } 16·35	explosiv

46. Auch über den Einfluss des Säuregehalts der Lösungen können wir uns jetzt kurz fassen, da die betreffenden Versuche ganz analog der beim Trichlorid beschriebenen ausgeführt wurden.

Lösung A:	Lösung B:
16·92% $SbBr_3$	16·72% $SbBr_3$
43·21% HBr	25·81% HBr
39·87% Wasser	57·47% Wasser.

Stäbe aus der Lösung A. (explosiv): 11·85, 12·04 } 11·95% $SbBr_3$

Stäbe aus der Lösung B. (explosiv): 13·07, 13·37 } 13·22% $SbBr_3$

47. Schliesslich sei über die Zusammensetzung der Stangen aus den Tribromidlösungen noch bemerkt, dass dieselben stets einige (1—2) Prozente HBr eingeschlossen halten.

48. Wenden wir uns nun den coulometrischen Messungen zu, welche wir mit bromwasserstoffhaltigen wässerigen Tribromidlösungen ausgeführt haben, so sei besonders hervorgehoben, dass es äusserst schwierig ist, die Elektrolyse hier so zu leiten, dass dieselbe ganz ohne Wasserstoffentwicklung verläuft. Wir überschritten in diesen Versuchen deshalb niemals den Wert 5 Milliampère pro qcm und setzten die Elektrolyse während mehr als acht Tagen fort.

In dieser Weise wurde gefunden:

Tabelle 11.

Gehalt der Lösung an $SbBr_3$ in Gew.-%	Gewicht des Silbers im Coulometer 1	Gewicht des Silbers im Coulometer 2	Gewicht des Antimons	Elektrochemisches Äquivalent des Antimons (Ag = 107·93)		Atomgewicht des Antimons (Ag = 107·93)
8·32	31·1464	31·1454	11·5496	40·02		
8·32	31·1464	31·1454	11·5564	40·05	40·08	120·24
8·32	31·1464	31·1454	11·5960	40·18		
17·1	36·4436	36·4356	13·5969	40·26	40·24	120·72
17·1	36·4436	36·4356	13·5838	40·22		

Auch hier finden wir dieselben Verhältnisse wie bei der Elektrolyse der wässerigen Trichloridlösungen: das gefundene Äquivalentgewicht steigt bei zunehmender Konzentration der elektrolysierten Lösung.

D. Wässerige Lösungen von Antimontrijodid.

49. Explosives Antimon aus jodwasserstoffhaltigen wässerigen Lösungen von Antimontrijodid ist bereits von Gore dargestellt worden. Bei der Darstellung der Stangen verfuhren wir in ganz derselben Weise wie beim Trichlorid, resp. Tribromid beschrieben wurde. So arbeiteten wir mit einer Lösung, welche 5 Gew.-% SbJ_3 enthielt; die daraus bereiteten Stangen gaben beim Erhitzen 17·73 Gew.-% SbJ_3 ab. Aus einer 50% SbJ_3-haltigen Lösung entstanden Stäbe, aus welchen sich 19·14% SbJ_3 austreiben liessen. Durch Anwendung geringerer Stromdichte liessen sich Stäbe erzielen, welche 24·6% SbJ_3 beim Erhitzen abgaben. Wir gehen hier auf die Verhältnisse nicht weiter ein, da coulometrische Versuche sich nicht ausführen liessen; auch bei äusserst geringer Stromdichte tritt Gasentwicklung auf.

Erwähnt sei nur, dass die Stangen aus den Trijodidlösungen von schwarzer Farbe sind und Metallglanz aufweisen. Dieselben ähneln den Stäben aus den Tribromidlösungen, doch zeigen sie noch mehr ein schwammartiges Äussere. Sowohl schwach konzentrierte wie hochkonzentrierte Lösungen liefern Stangen, welche sich wohl beim Erhitzen, dagegen nicht beim Kratzen zur Explosion bringen lassen.

E. Wässerige Lösungen von Antimontrifluorid.

50. Nach diesen Erfahrungen, welche die Widerlegung des von Pfeifer ausgesprochenen Satzes[1]): „Die Quantitäten metallischen Antimons sind stets proportional des durch denselben Strom abgeschiedenen Silbers; dieses Verhältnis ist unabhängig von dem Antimonchlorürgehalt der Lösung", enthalten, schien es von besonderm Interesse, zu untersuchen, inwiefern die beobachtete Änderung der von demselben Strome abgeschiedenen Menge metallischen Antimons mit der Bildung des explosiven, resp. inexplosiven Antimons zusammenhing. Wir wandten uns deshalb dem eingehenden Studium der Elektrolyse von wässerigen Antimontrifluoridlösungen (in HF) zu, da ein Handversuch ergeben hatte, dass hier nur reines Antimon zur Ausscheidung gelangt.

51. Das Antimontrifluorid weicht in seinen Eigenschaften ab von den Verbindungen der übrigen Halogene mit diesem Metall.

Während das Trichlorid, Tribromid und Trijodid von Wasser zersetzt werden, löst sich das Trifluorid klar in diesem Medium, wahrscheinlich infolge seiner geringen elektrolytischen Dissociation.

Wir stellten das SbF_3 dar durch Auflösen von reinstem Sb_2O_3 in

[1]) Vergl. § 6 erste Mitteilung.



Fluorwasserstoffsäure. Das Oxyd wurde aus Antimontrichlorid durch Fällung mit reinster Sodalösung bereitet. Es wurde auf einem Saugfilter gesammelt und nach dem Auswaschen in einer geräumigen Platinschale in 40 gew.-$^0/_0$iger Flusssäure gelöst (10 g dieser Säure hinterliessen beim Erhitzen 2·2 mg Asche). Wenn sich bei etwa 70^0 das Oxyd nicht mehr löste, wurde die feuchte Masse bis fast zur Trockne auf dem Wasserbade abgedampft. Durch Auflösung von gewogenen Mengen in reiner Flusssäure wurden Lösungen von annähernd bekanntem Gehalt hergestellt.

Die Elektrolysen wurden entweder in Platinbechern von ca. $^1/_2$ Liter Inhalt oder in Hartgummibechern ausgeführt. Man stellt sich die letztern bequem her, indem man von grössern Flüsssäureflaschen den obern Teil absägt. Die Anode kann hier natürlich nicht durch Glas umgeben werden (vgl. § 10); wir umwickelten dieselbe also mit dünnem Leinen, welches sich in den Lösungen (auch den stark sauren!) vorzüglich hält.

52. Wir versuchten zuerst, mit fast neutraler Lösung zu arbeiten, indessen bildete das Antimon dann bei der Elektrolyse baumartige Auswüchse, welche die weitern Manipulationen sehr erschweren, manchmal aber auch zu Kurzschlüssen zwischen den Elektroden Veranlassung geben. Deshalb haben wir die Coulometerversuche, welche in der oben beschriebenen Weise stattfanden, in flusssaurer Lösung weitergeführt.

Das abgeschiedene Metall hat ein ganz anderes Aussehen, wie das explosive Antimon. Zwecks näherer Untersuchung, ob es sich hier um reines Metall handelte, wurden die gebildeten Stäbe in einem Explosionsrohr (siehe § 14) in einer Kohlensäureatmosphäre erhitzt. Dabei zeigte sich keine Spur irgend welcher Umwandlung und nur ein ganz leichter Anflug von SbF_3 auf der Glaswand des Rohrs.

Es handelt sich hier um Einschlüsse, welche bei jeder elektrolytischen Abscheidung von Metallen vorkommen[1]), und welche zufälliger Art sind, insofern dieselben mit den äussern Bedingungen, unter welchen die Elektrolyse stattfindet, schwanken. Nachstehende Tabelle 12 zeigt, dass diese Einschlüsse hier gering sind und keinen regelmässigen Gang mit der Konzentration der elektrolysierten Lösungen aufweisen.

---

[1]) G. Wiedemann, Pogg. Ann. **99,** 193 (1856); Wied. Ann. **6,** 81 (1879). — Gore, Phil. Trans of the Royal Society **152,** 330 (1862). — Schützenberger, Compt. rend. **86,** 1265 und 1397 (1878). — Siehe auch D. Berthelot, de l'Allotropie des corps simples. Paris 1894, 72, und Maurice Meslans, Etats allotropiques des corps simples. Paris 1894, 138. — Mylius und Fromm, Wied. Ann. **51,** 607 (1894). — Richards und Heimrod, Diese Zeitschr. **41,** 321 (1902); **42,** 624 (1903). — Ernst Cohen und Eugen Goldschmidt, Chemisch Weekblad **1,** 437 (1904).

Tabelle 12.

Versuchsnummer	Gehalt der Lösungen SbF_3 in %		Beim Erbitzen wurde ausgetrieben in % SbF_3	
1	4·35 4·35	4·35	0·12 0·14	0·13
2	45·94 45·99	45·97	0·04 0·03	0·04
3	64·48 64·78	64·63	0·07 0·08	0·08

Es entsteht hier also reines Antimon.

Nachstehende Tabelle 13 enthält die Versuchsergebnisse der coulometrischen Messnngen.

Tabelle 13.

Versuchsnummer	Gehalt der Lösung an SbF_3 in Gew.-%	Gewicht des Silbers im Coulometer 1	Gewicht des Silbers im Coulometer 2	Gewicht des abgeschiedenen Antimons	Äquivalentgewicht des Antimons		Atomgewicht des Antimons
1	4·35	41·2500	41·2457	15·3669	40·21		
2	4·35	49·7202	49·7205	18·5382	40·24	40·25	120·75
3	4·35	42·7604	42·7541	15·9684	40·31		
4	49·97	49·7202	49·7205	18·6450	40·47	40·48	121·44
5	49·97	42·7604	42·7541	16·0400	40·49		
6	64·47	41·6748	—	15·6576	40·55	40·55	121·65
7	64·47	42·3227	42·3179	15·9005	40·55		

Wir sehen also auch in diesem Fall, wo die Bildung des explosiven Antimons ganz fortfällt, die nämliche Steigung des Äquivalents bei zunehmender Konzentration der Lösungen, wie in den früher erörterten Fällen beim Trichlorid und Tribromid. Wir dürfen hieraus schliessen, dass diese auffällige Tatsache mit der Bildung des explosiven Antimons direkt in keinem Zusammenhang steht. Es zeigt sich überdies, dass auch die Elektrolyse von Antimontrifluoridlösungen, obwohl dieselbe reines Antimon liefert, ungeeignet ist zur Feststellung des Atomgewichts des Antimons. Es liegt auf der Hand, die beschriebenen Abweichungen vom Faradayschen Gesetz auf das Vorhandensein zweiwertiger Antimonionen zurückzuführen. Von der Beschreibung der Versuche, dieselben nachzuweisen, nehmen wir vorläufig Abstand, da dieselbe uns hier, wo es sich um die Erforschung der Natur des sogenannten explosiven Antimons handelt, zu weit führen würde.

Utrecht, van't Hoff-Laboratorium, im Juli 1904.

Über die Hydrodiffusion der Elektrolyte.

Von

L. William Öholm.

(Mit 2 Figuren im Text.)

Einleitung.

Im Jahre 1888 stellte Nernst[1]) seine Theorie der Diffusion auf Grundlage von Arrhenius' Dissociationstheorie und van't Hoffs Lehre des osmotischen Druckes auf. Laut dieser wäre die Diffusionsgeschwindigkeit für Elektrolyte gleich dem Quotienten zwischen dem osmotischen Druck der Ionen und deren galvanischer Reibung bei unendlicher Verdünnung. Wenn man die laut Nernsts Formel berechneten Werte des Diffusionskoeffizienten für verschiedene Stoffe mit denen, welche die Versuche ergeben, vergleicht, wird die Übereinstimmung allerdings auffallend, aber nicht ganz zufriedenstellend. Die experimentell gefundenen Resultate sind im allgemeinen kleiner als die berechneten. Ausserdem hat es sich in den meisten Fällen gezeigt, dass der Koeffizient für stark konzentrierte Lösungen mit der Verdünnung abnimmt, wodurch die Übereinstimmung noch kleiner wird. Dieses hat Wiedeburg veranlasst, in mehrern Abhandlungen[2]) die Theorie anzugreifen und zu versuchen, deren Unzulänglichkeit für die Erklärung des Diffusionsverlaufs zu beweisen. Anderseits zeigen neuere und genauere Untersuchungen, besonders diejenigen von Scheffer[3]), Arrhenius[4]) und Kawalki[5]), dass der Koeffizient für verdünnte Lösungen mit der Verdünnung steigt, und Arrhenius hat aus eigenen und früher gemachten Bestimmungen den Schluss gezogen, dass man Grund hat, anzunehmen, dass der Diffusionskoeffizient für Elektrolyten mit zunehmender Konzentration zuerst von dem Wert für unendliche Verdünnung abnimmt infolge abnehmender Dissociation, um später wieder bei mehr konzentrierten Lösungen infolge der Molekularattraktion zu wachsen.

---

[1]) Diese Zeitschr. **2**, 613 (1888).
[2]) Diese Zeitschr. **9**, **143** (1892); **10**, 509 (1892); **30**, 586 (1899).
[3]) Diese Zeitschr. **2**, 390 (1888).
[4]) Diese Zeitschr. **10**, 51 (1892).
[5]) Wied. Ann. **52**, 166. 300 (1894).

Da diese Hypothese betreffs der wachsenden Diffusionsgeschwindigkeit mit steigender sowohl Konzentration als auch Verdünnung offenbar von grossem Interesse ist und möglicherweise Erklärung geben könnte, worauf der Unterschied zwischen den berechneten und den experimentell gefundenen Werten des Koeffizienten beruht, schien Grund vorhanden zu sein, das Problem von neuem zur Untersuchung vorzunehmen; besonders da systematische Versuchsserien über die Werte des Diffusionskoeffizienten bei ungleichen und weit verschiedenen Konzentrationen bis jetzt nicht vorliegen. Um wieder die durch Experimente gefundenen Resultate mit den berechneten vergleichen zu können, war es nötig, so weit möglich einen genauen Wert des Temperaturkoeffizienten für jeden Stoff für sich zu bestimmen. Diese beiden Einflüsse, der Konzentration und der Temperatur sind auf Grund von Experimentaluntersuchungen in vorliegender Arbeit behandelt.

Der wichtige Platz, welchen die Diffusion in der physikalischen Chemie einnimmt, und die bedeutende Rolle, die sie auf andern Gebieten der Naturwissenschaft spielt, hat dieselbe zum Gegenstand zahlreicher experimenteller und theoretischer Betrachtungen gemacht. Einen Überblick über die Methoden und Untersuchungen, welche früher ausgeführt sind, umfasst meine Abhandlung[1]). Eine geschichtliche Darstellung der mathematischen Behandlung der Diffusion ist von Dojes[2]) verfasst.

Bei Vergleichung älterer Experimente mit den Resultaten, zu welchen sie leiteten, wählte ich für meine Untersuchungen Grahams zweite Methode und Scheffers Apparat, welchen ich teilweise veränderte (Seite 312).

Experimente und Berechnungen.

Folgende experimentelle Studie ist an der Hochschule zu Stockholm im Jahre 1901 ausgeführt. Die von mir angewandten Apparate wurden während des Diffusionsverlaufes in zwei, unter dem chemischen Laboratorium der Hochschule befindlichen Kellern aufgestellt, welche eigens zu diesem Versuch eingerichtet wurden. An den Wänden wurden schmale, aus Planken verfertigte Tische mit Eisenschienen befestigt, an welchen die Eisenstative, welche die Apparate trugen, befestigt wurden. Irgend eine Gefahr der Verrückung derselben bei dem Auffüllen und Abzapfen war nicht vorhanden. Der grössere Keller hat eine Ausdehnung von 50·5 ccm und der kleinere von 15·5 ccm. In dem erstern wurde

[1]) Elektrolyters hydrodiffusion. Inaug.-Dissert. Helsingfors 1902.
[2]) Diffusie tusschen Vloeistoffen. Inaug.-Dissert. Leiden 1887.



mit sechs und in dem letztern mit zwei Apparaten gearbeitet. In beiden war die Temperatur äusserst konstant. Die grössten Variationen, welche ich während der Zeit, in welcher die Versuche ausgeführt wurden, beobachtete, machten im Verlaufe von 24 Stunden 0·18° aus. Dass sie sich auch in dem kleinern Keller so konstant verhielt, beruht wahrscheinlich zum grossen Teil darauf, dass sich unter demselben ein Brunnen befindet, welcher offenbar als Thermoregulator diente. Die Minimumtemperatur war + 2·5° am 15. Februar und die Maximumtemperatur + 18·8° am 9. August. Der Temperaturunterschied der beiden Keller machte in der kalten Jahreszeit ungefähr 1° aus. Der kleinere, welcher mitten unter dem Gebäude liegt, hatte nämlich etwas höhere Temperatur.

Da die Keller vollständig dunkel waren, hatte ich beim Auffüllen und Abzapfen in beiden eine elektrische Handlampe von fünf Normalkerzen zur Beleuchtung. Diese strahlten äusserst wenig Wärme aus in der kurzen Zeit, während welcher man sie brennen hatte, und wurden ausserdem so weit wie nur möglich von den Apparaten entfernt gehalten. Um dieselben noch mehr vor Wärmestrahlung zu schützen, wurden Zylinder aus Pappe um dieselben gestellt. Die Diffusionsgefässe konnten also einer direkt von aussen zufällig kommenden Wärme nicht ausgesetzt werden, ausser möglicherweise während des Auffüllens und Abzapfens. Die Temperatur wurde mit in Zwanzigstelgraden geteilten Thermometern gemessen.

Eine Menge von mir ausgeführter Versuche mit den von Stefan angewandten Apparaten erwiesen, dass ich mit denselben nicht die Genauigkeit bei Bestimmung des Diffusionskoeffizienten, welche meine Untersuchungen erforderten, erhalten konnte, und ich nehme an, dass der grösste Fehler bei denselben an der Art und Weise des Abzapfens liegt, welches nicht ganz genau ausgeführt werden kann. Die verhältnismässig grosse Quantität Quecksilbers oder einer andern schweren Flüssigkeit, womit das Diffusionsgefäss zum Austreiben der Lösung gefüllt werden muss, versetzt dieses in ein leichtes Zittern, und oft folgen Luftblasen mit, welche den Diffusionszustand stören. Auch nicht die von Euler[1]) bei seinen Versuchen angewandten Röhren, welche eine Verbesserung von Colemans[2]) bürettgleichem Diffusionsapparat sind, zeigten sich zweckmässig. Bei denselben entstehen nämlich oft Fehler beim Auffüllen, welches von unten geschieht. Ich beschloss daher, diese beiden Systeme zu vereinen und von unten abzuzapfen

[1]) Wied. Ann. **63**, 273 (1897). [2]) Phil. Mag. (5) **23**, 1 (1887).



und von oben aufzufüllen. Hierdurch wurden mehrere Vorteile gewonnen. Erstens konnte das Auffüllen äusserst langsam geschehen, so dass keine mechanische Mischung zwischen dem Lösungsmittel und der Lösung vor sich gehen konnte, und zweitens wurde das Abzapfen bequem und konnte mit grosser Genauigkeit geschehen, ohne Gefahr, den Apparat zu verrücken. Schliesslich wurden die unsichern Korrektionen vermieden[1]), welche beim Abzapfen von oben nötig wurden, falls ein Teil der Flüssigkeit während des Diffusionsverlaufes verdunstet war. Der erste Apparat, welcher versuchsweise gemacht wurde, erfüllte auch bei der Probe alle Ansprüche an Genauigkeit. Im ganzen habe ich zehn solche Diffusionsgefässe angewandt, welche von dem Instrumentenmacher Kahl in Stockholm verfertigt wurden, und es wurden zu denselben Glasröhren ausgewählt, welche bei vorhergehender provisioneller Kalibrierung möglichst zylinderartig waren.

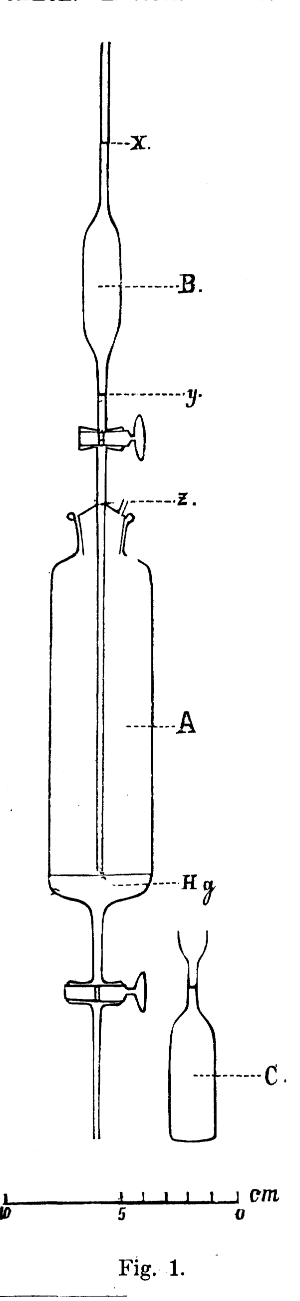


Fig. 1.

Der Apparat besteht im ganzen aus folgenden Teilen (siehe Fig. 1). A besteht aus einer weitern Glasröhre (Diffusionsgefäss) ungefähr 3·5 cm im Durchschnitt und 25 cm lang. Nach unten ist sie zu einer kapillaren Röhre ausgezogen, in welcher ein Krahn sitzt. B ist eine mit einem Krahn versehene Pipette von entweder 10 oder 20 cm Inhalt zwischen den eingesetzten Zeichen x und y. In der Mitte etwas unter dem Krahn ist die Pipette mit einem glockenförmigen Glaspfropfen versehen, welcher in die Mündung des Gefässes A eingeschliffen ist. Im Pfropfen befindet sich bei z eine feine Öffnung, damit die Luft beim Abzapfen und Auffüllen frei in das Gefäss ein- und ausströmen kann. C ist eine der

[1]) W. Kawalki, Wied. Ann. 52, 187 (1894).

vier kleinen Flaschen, welche zum Aufnehmen der einzelnen Schichten beim Abzapfen bestimmt sind. Diese wurden so graduiert, dass die Pipette durch Aufsaugen bis zum obern Zeichen mit Wasser gefüllt wurde, worauf es langsam in die Flasche einströmte, bis die Wasserfläche das untere Zeichen der Pipette erreicht hatte. Der Inhalt jeder Flasche ist also gleich dem der Pipette minus der Quantität, welche beim Abzapfen an dessen Wänden bleibt.

Die von mir angewandten Apparate will ich im folgenden mit A, B_I, B_{II}, C, D_I, D_{II}, E, F, G und H bezeichnen.

Durch Auswägen mit Quecksilber wurden folgende, in Kubikzentimetern ausgedrückte Werte für den Inhalt der zu denselben Gefässen gehörenden Pipetten erhalten.

A	B_I	B_{II}	C	D_I
10·0154	20·0500	20·0171	20·0075	20·0053
D_{II}	E	F	G	H
20·0120	20·0443	10·0695	10·0000	10·0242

Da die Höhe der vier Schichten im Diffusionsgefäss bei Berechnung von k eine so bedeutende Rolle spielt, wurde besonders Gewicht auf die Bestimmung dieser gelegt. Zuerst war es deshalb notwendig, die Gleichförmigkeit des Querschnittes der Gefässe zu untersuchen. Dieselben wurden mit Quecksilber kalibriert, und, wie aus den Resultaten hervorgeht, konnte man den Diameter überall als gleich ansehen.

In der ersten Kolumne links (Tabelle Seite 314) steht zu oberst die Bezeichnung des Gefässes. Die Zahlen in den mit 1 und 2 bezeichneten horizontalen Reihen geben in Hundertstelmillimetern die Höhe derselben Quantität Quecksilber an verschiedenen Stellen des Gefässes an. Da die Pipette während des Diffusionsverlaufes im Zylinder gelassen wurde, war es auch notwendig, sich davon zu überzeugen, dass die zu derselben gehörende kapillare Röhre überall gleich dick war. In der ersten Reihe ist deshalb die Höhe mit innesitzender Pipette angegeben und in der zweiten ohne dieselbe. Die Zahlen der dritten Reihe bezeichnen die Höhen von vier Flüssigkeitsschichten, jede im Volumen dem Inhalt der Pipette entsprechend. Diese Messungen wurden gemacht, indem die Pipette viermal nacheinander bis zum obern Zeichen mit Wasser gefüllt wurde, wonach es langsam in den Diffusionszylinder ablief. Nachdem die Pipette zum untern Zeichen geleert war, wurde jedesmal der Niveauunterschied im Gefäss abgelesen. Die Durchschnittshöhe der drei obern Schichten habe ich als Höhe bei den Berechnungen genommen, und ist dieselbe in der dritten Kolumne angegeben. Die Höhe der ersten Schicht fiel nämlich stets zu niedrig aus, da dieselbe gegen die

konvexe Quecksilberfläche gemessen werden musste. Die Messungen wurden mit dem Kathetometer ausgeführt.

	Höhe in $\frac{mm}{100}$ von demselben Volumen an verschiedenen Stellen des Zylinders.								h in cm
A									
1	462	464	462	461	462	460	462	463	
2	458	459	457	457	459	458	457	458	
3		902		921		914		920	0·920
B_I									
1	944	942	942	943	941	940	943	941	
2	933	934	930	932	930	930	934	932	
3		1832		1882		1881		1883	1·882
B_{II}									
1	770	764	771	769	773	770	770	771	
2	762	759	758	757	759	757	758	760	
3		1509		1531		1538		I551	1·540
C									
1	880	884	886	879	884	880	880	884	
2	872	876	876	874	875	872	874	876	
3		1757		1770		1770		1764	1·768
D_I									
1	784	785	783	780	784	784	780	785	
2	770	772	772	768	770	782	771	772	
3		1556		1566		1578		1566	1·570
D_{II}									
1	708	709	709	710	711	707	706	710	
2	700	702	701	700	703	702	700	701	
3		1390		1419		1417		1418	1·418
E									
1	760	766	765	760	762	764	766	764	
2	759	755	754	752	755	751	753	752	
3		1544		1560		1555		1565	1·560
F									
1	523	519	518	520	518	523	519	518	
2	516	514	514	515	514	516	515	515	
3		998		1047		1056		1053	1·052
G									
1	520	518	514	502	509	514	508	510	
2	511	510	508	500	500	500	502	503	
3		976		1030		1040		1026	1·032
H									
1	521	513	512	510	510	511	510	509	
2	506	508	507	505	505	505	507	506	
3		964		1036		1040		1044	1·040

Laut dieser Höhemessungen wird der Wert $\left(\frac{h}{2}\right)$ der einzelnen Apparate folgender:

A	0·211600	B_I	0·885481	B_{II}	0·592900	C	0·781456
D_I	0·616225	D_{II}	0·502681	E	0·608400	F	0·276676
		G	0·266256	H	0·270400.		

Die bei meinen Experimenten angewandten Salze und Säuren waren von Kahlbaum in Berlin und die Basen von Merck in Darmstadt bezogen und konnten als vollkommen rein angesehen werden. Der Gehalt wurde in Normalität ausgedrückt, für deren Bestimmung die Messungen mit einer Normalpipette von 10 ccm bei 16° gemacht wurden[1]). Sowohl die Lösungen als auch das für die Diffusion angewandte Wasser wurden eine längere Zeit vor den Versuchen in den Kellern gehalten, um deren Temperaturen anzunehmen. Nachdem die Apparate in ihren Stativen in einer vollkommen vertikalen Lage aufgestellt waren, und das Quecksilber aufgefüllt war, was von unten geschah bis ungefähr 1 mm von der Spitze der Pipette (Seite 312), wurde das Auffüllen des Wassers vorgenommen. Die Pipette wurde durch Aufsaugen dreimal nacheinander mit Wasser gefüllt, und der Inhalt zwischen den beiden eingesetzten Zeichen wurde abgezapft. Darauf wurde die Pipette getrocknet, die Diffusionsgefässe wurden zugekorkt, und das Ganze stand eine Zeitlang, damit etwaige Temperaturstörungen ausgeglichen würden. Die Pipetten wurden darauf mit den für die Diffusion bestimmten Lösungen gefüllt, die kapillaren Röhren wurden sorgfältig abgetrocknet, worauf sie in die Diffusionsgefässe eingesetzt wurden. Mit der grössten Vorsicht geschah dann das Auffüllen. Da dieses ziemlich lange Zeit in Anspruch nahm, ungefähr 20 Minuten für die kleinern und 40 Minuten für die grössern Gefässe, war ich gezwungen, um Temperaturveränderungen zu vermeiden, mich soviel wie möglich ausser dem Keller aufzuhalten, und mich den Apparaten nur beim Öffnen und Schliessen der Hähne zu nähern. Nach dem Füllen wurden die früher erwähnten Pappzylinder um die Diffusionsgefässe gestellt. Nachdem die Diffusion während einer gebührenden Zeit vor sich gegangen war, geschah das Abzapfen, zuerst vom Quecksilber und dann von den vier Flüssigkeitsschichten in die dazu bestimmten Flaschen. Das Abzapfen ging tropfenweise vor sich und mit einer Geschwindigkeit von ungefähr 2 ccm per Minute. Bisweilen nahm es längere Zeit in Anspruch, wenn die kapillare Röhre von dem Quecksilber, welches an den Wänden geblieben war, verengert wurde. Der Anfang der Diffusion wurde von dem Augenblick an gerechnet, in welchem der Hahn der Pipette geöffnet

[1]) Über die Herstellung der Lösungen und die Titrierung derselben siehe Öholm, loc. cit. S. 26—28.



wurde, um die Lösung unter das Lösungsmittel herabdrängen zu lassen. und die Diffusionszeit bestimmte ich wie Kawalki[1]) für jede Schicht einzeln.

Da die Luft in den Kellern ziemlich viel Kohlensäure enthielt, und Gefahr vorhanden war, dass die Neutralisation des Hydroxyds, besonders von den am meisten verdünnten Lösungen, während der vergleichungsweise langen Zeit, welche die Diffusion in Anspruch nimmt, vor sich gehen würde, wurden die Untersuchungen derselben in einem Zimmer des physikalischen Instituts im Herbste 1901 gemacht. Damit die Temperatur sich hier einigermassen konstant halten sollte, wurden Läden vor die Fenster gesetzt und die Wärmezuführung durch die Thür zu einem andern Zimmer reguliert, in welchem ein Kamin Tag und Nacht geheizt wurde. Durch diese Anordnung überstieg die Variation während 24 Stunden nicht 0·5°. Um die Lösung beim Abzapfen vor Einwirkung der Kohlensäure zu schützen, geschah dieses unter Äther. Die Verhältnisse bei diesen Messungen waren also bedeutend unvorteilhafter als bei den frühern, welches auch zur Folge hatte, dass eine Menge von Versuchen misslang. Es möge noch hinzugefügt werden, dass die Apparate vor jedem Experiment mit grösster Genauigkeit gereinigt wurden. Beim Abzapfen wurden sie auch so vollständig geleert, dass nachfolgende Spülung keine nennenswerte Menge zurückgebliebener Substanzen zeigte. Als Hahnschmiere wurde chemisch gereinigte Vaseline gebraucht. Von jeder Lösung wurden in den meisten Fällen drei Messungen gemacht. Der Diffusionskoeffizient wurde laut den von Kawalki[2]) für vier Flüssigkeitsschichten umgerechneten Tabellen Stefans berechnet, von welchen hier diejenigen folgen, welche sich am nächsten auf meine Versuche beziehen.

x ist gleich mit $\frac{h'^2}{k \, . \, d}$, wo h' die halbe Höhe der Schicht ist, und d die Diffusionszeit per 24 Stunden für die einzelnen Schichten bezeichnet. Kawalki hat genannte Diffusionszeit mit t bezeichnet. Unter I. werden die Substanzmengen in den Bodenschichten angegeben und unter II. die in der darauffolgenden usw.

Die Versuche sind im folgenden in der Reihe geordnet, in welcher sie ausgeführt sind. In der Serie der mit derselben Substanz angestellten Experimente sind zuerst die am meisten konzentrierten und darauf die übrigen Lösungen nach abnehmendem Konzentrationsgrad angegeben. In der Aufstellung der einzelnen Experimente sind zunächst der angewandte Apparat, sowie die Normalitäten der Lösung und der

[1]) Loc. cit. S. 190. [2]) Loc. cit. S. 185.

Titrierflüssigkeit für jedes angegeben. Um eine bessere Kontrolle über die Analysenresultate zu erhalten, habe ich nach jedem Versuch teils den Inhalt der Pipette der für die Untersuchung angewandten Lösung analysiert, teils die Menge Titrierflüssigkeit, welche laut der Normalität der Lösung und dem Volumen der Pipette für die Analyse hätte erforderlich sein müssen, berechnet. Beide sind in Kubikzentimetern Titrierflüssigkeit ausgedrückt und sind die erste unter V und die letzte unter V' aufgenommen.

I.	II.	III.	IV.	x
3068	2735	2265	1935	0·0784
3233	2799	2194	1772	0·0900
3404	2866	2121	1607	0·1024
3576	2934	2048	1440	0·1156
3751	2994	1972	1284	0·1296
3921	3049	1896	1135	0·1444
4088	3097	1816	996	0·1600
4411	3172	1660	755	0·1936
4716	3217	1504	563	0·2304
5001	3236	1350	412	0·2704
5267	3230	1203	300	0·3136
5516	3201	1063	214	0·3600
5746	3166	935	156	0·4096
5960	3114	817	108	0·4624
6157	3054	710	76	0·5184
6341	2990	616	52	0·5776
6510	2920	533	36	0·6400
6666	2849	459	24	0·7056

Weiter bezeichnen:

t in Celsiusgraden die Durchschnittstemperatur, und

$\pm \Delta t$ deren Variation während des Versuchs.

$+$ bedeutet, dass dies unter steigender und

$-$ unter fallender Temperatur fortgedauert hat.

v die Anzahl ccm Titrierflüssigkeit, welche erforderlich waren zur Analyse jeder Schicht beim Schluss des Versuchs, und

$\Sigma . v$ deren Summe.

v' die Zahlen der vorhergehenden Kolumne, unter Voraussetzung, dass die Schlusssumme 10000 wäre, umgerechnet.

x die aus der Tabelle durch Interpolation berechneten Werte auf $\frac{h'^2}{k.d}$ für entsprechende Werte auf v.

d die Diffusionszeit in 24 Stunden für die einzelnen Schichten.

k die aus h'^2, d und $\frac{h'^2}{k.d}$ berechneten Diffusionskoeffizienten der einzelnen Schichten.

p den diesem Koeffizienten zuerteilten Grad der Wahrscheinlichkeit. Diese Wahrscheinlichkeitswerte sind proportional den Differenzen zwischen den Salzmengen für die x-Werte, welche die interpolierte Zahl x einschliessen.

kp die Produkte dieser Grössen.

k' das arithmetische Mittel der verschiedenen k-Werte und

$\frac{\Sigma kp}{\Sigma p}$ den schliesslichen Wert des Diffusionskoeffizienten in $\frac{\text{qcm}}{\text{24 Stunden}}$ für jeden Versuch.

v	v'	x	d	k	p	kp

I. 5·43-norm. $NaCl$.

1. Apparat A. Titriert mit $^1/_2$- und $^1/_5$-norm. $AgNO_3$. $\Sigma v = 108{\cdot}96$.
$V = 108{\cdot}70$ $V' = 108{\cdot}77$ $t = 4{\cdot}45^0$ $\Delta t = +0{\cdot}20^0$

v	v'	x	d	k	p	kp
44·34	4069	0·1582	1·889	0·708	167	118·236
33·52	3076	0·1532	1·900	0·727	48	34·896
19·97	1833	0·1567	1·908	0·707	80	56·560
11·13	1022	0·1571	1·908	0·706	139	98·134

$k' = 0{\cdot}712.\quad \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{\cdot}709.$

2. Apparat A. Titriert mit $^1/_2$- und $^1/_5$-norm. $AgNO_3$. $\Sigma v = 108{\cdot}82$.
$V = 108{\cdot}82$ $V' = 108{\cdot}77$ $t = 4{\cdot}48^0$ $\Delta t = -0{\cdot}10^0$

v	v'	x	d	k	p	kp
53·91	4955	0·2639	1·127	0·713	285	203·205
35·17	3232	0·2620	1·131	0·714	19	13·566
14·96	1375	0·2639	1·136	0·706	154	108·724
4·77	438	0·2635	1·136	0·707	151	106·757

$k' = 0{\cdot}710.\quad \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{\cdot}710.$

3. Apparat D_I. Titriert mit $^1/_2$- und $^1/_5$-norm. $AgNO_3$. $\Sigma v = 217{\cdot}91$.
$V = 217{\cdot}60$ $V' = 217{\cdot}26$ $t = 4{\cdot}70^0$ $\Delta t = +0{\cdot}20^0$

v	v'	x	d	k	p	kp
100·60	4617	0·2185	3·940	0·716	305	218·380
69·69	3198	0·2149	3·970	0·722	45	32·490
34·10	1565	0·2160	3·988	0·715	156	111·540
13·52	620	0·2195	3·988	9·704	192	135·168

$k' = 0{\cdot}714.\quad \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{\cdot}713.$

II. 2·75-norm. $NaCl$.

1. Apparat B_I. Titriert mit $^1/_2$- und $^1/_5$-norm. $AgNO_3$. $\Sigma v = 110{\cdot}52$.
$V = 110{\cdot}51$ $V' = 110{\cdot}27$ $t = 4{\cdot}56^0$ $\Delta t = +0{\cdot}30^0$.

v	v'	x	d	k	p	kp
62·58	5662	0·3914	3·160	0·716	230	164·680
35·17	3182	0·3870	3·175	0·720	35	25·200
10·83	980	0·3922	3·193	0·707	128	90·496
1·94	176	0·3925	3·193	0·707	58	41·006

$k' = 0{\cdot}712.\quad \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{\cdot}712.$

v	v'	x	d	k	p	kp

2. Apparat G. Titriert mit $^1/_2$- und $^1/_5$-norm. $AgNO_3$. $\Sigma v = 55{\cdot}10$

$V = 55{\cdot}10$ $V' = 55{\cdot}00$ $t = 4{\cdot}45^0$ $\Delta t = -0{\cdot}05^0$

v	v'	x	d	k	p	kp
30·24	5488	0·3548	1·057	0·710	249	176·790
17·66	3205	0·3536	1·063	0·708	29	20·532
5·95	1080	0·3544	1·069	0·703	140	98·420
1·25	227	0·3530	1·069	0·706	86	60·716

$k' = 0{\cdot}707$. $\dfrac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{\cdot}707$.

3. Apparat B_I. Titriert mit $^1/_2$- und $^1/_5$-norm. $AgNO_3$. $\Sigma v = 109{\cdot}29$

$V = 110{\cdot}14$ $V' = 110{\cdot}27$ $t = 4{\cdot}25^0$ $\Delta t = +0{\cdot}30^0$

v	v'	x	d	k	p	kp
56·78	5196	0·3021	4·153	0·706	266	187·796
35·31	3232	0·2992	4·161	0·711	6	4·266
13·54	1238	0·3033	4·168	0·700	147	102·900
3·66	334	0·3005	4·168	0·707	112	79·184

$k' = 0{\cdot}706$. $\dfrac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{\cdot}705$.

III. 0·925-norm. $NaCl$.

1. Apparat A. Titriert mit $^1/_{10}$- und $^1/_{20}$-norm. $AgNO_3$. $\Sigma v = 92{\cdot}77$

$V = 92{\cdot}68$ $V' = 92{\cdot}64$ $t = 5{\cdot}00^0$ $\Delta t = +0{\cdot}20^0$

v	v'	x	d	k	p	kp
37·15	4004	0·1522	1·917	0·725	167	121·075
28·50	3072	0·1519	1·925	0·724	48	34·752
17·20	1855	0·1524	1·933	0·718	80	57·440
9·92	1069	0·1518	1·933	0·721	139	100·219

$k' = 0{\cdot}722$. $\dfrac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{\cdot}722$.

2. Apparat B_I. Titriert mit $^1/_5$- und $^1/_{10}$-norm. $AgNO_3$. $\Sigma v = 92{\cdot}80$

$V = 92{\cdot}72$ $V' = 92{\cdot}73$ $t = 4{\cdot}60^0$ $\Delta t = -0{\cdot}52^0$

v	v'	x	d	k	p	kp
38·70	4170	0·1685	7·360	0·714	323	230·622
28·80	3104	0·1631	7·372	0·736	75	55·200
16·50	1778	0·1682	7·382	0·713	156	111·228
8·80	948	0·1667	7·382	0·719	241	173·279

$k' = 0{\cdot}720$. $\dfrac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{\cdot}717$.

3. Apparat A. Titriert mit $^1/_{10}$- und $^1/_{20}$-norm. $AgNO_3$. $\Sigma v = 92{\cdot}56$

$V = 92{\cdot}65$ $V' = 92{\cdot}64$ $t = 4{\cdot}89^0$ $\Delta t = +0{\cdot}18^0$

v	v'	x	d	k	p	kp
40·43	4368	0·1891	1·548	0·723	323	233·529
29·20	3155	0·1860	1·569	0·725	75	54·375
15·51	1676	0·1901	1·577	0·706	156	110·136
7·42	802	0·1870	1·577	0·717	241	172·797

$k' = 0{\cdot}718$. $\dfrac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{\cdot}718$.

v	v'	x	d	k	p	kp

IV. 0·486-norm. $NaCl$.

1. Apparat G. Titriert mit $^1/_{20}$- und $^1/_{50}$-norm. $AgNO_3$. $\Sigma v = 97{\cdot}35$

$V = 97{\cdot}17$ $V' = 97{\cdot}20$ $t = 4{\cdot}95^0$ $\Delta t = +0{\cdot}20^0$

v	v'	x	d	k	p	kp
53·49	5495	0·3561	1·024	0·730	249	181·770
31·20	3205	0·3536	1·027	0·733	29	21·257
10·46	1074	0·3564	1·030	0·725	140	101·500
2·20	226	0·3535	1·030	0·731	86	62·866

$$k' = 0{\cdot}730. \quad \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{\cdot}729.$$

2. Apparat H. Titriert mit $^1/_{20}$- und $^1/_{50}$-norm. $AgNO_3$. $\Sigma v = 97{\cdot}50$

$V = 97{\cdot}40$ $V' = 97{\cdot}43$ $t = 5{\cdot}45^0$ $\Delta t = +0{\cdot}25^0$

v	v'	x	d	k	p	kp
46·38	4757	0·2361	1·558	0·735	285	209·475
31·39	3220	0·2367	1·560	0·733	19	13·927
14·45	1482	0·2361	1·563	0·733	154	112·882
5·28	541	0·2362	1·563	0·732	151	110·532

$$k' = 0{\cdot}733. \quad \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{\cdot}734.$$

3. Apparat G. Titriert mit $^1/_{20}$- und $^1/_{50}$-norm. $AgNO_3$. $\Sigma v = 97{\cdot}32$

$V = 97{\cdot}28$ $V' = 97{\cdot}20$ $t = 5{\cdot}44^0$ $\Delta t = +0{\cdot}26^0$

v	v'	x	d	k	p	kp
45·58	4684	0·2266	1·603	0·733	305	223·565
31·24	3210	0·2247	1·606	0·738	45	33·210
14·77	1518	0·2271	1·609	0·729	156	113·724
5·73	588	0·2256	1·609	0·733	192	140·736

$$k' = 0{\cdot}733. \quad \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{\cdot}733.$$

V. 0·228-norm. $NaCl$.

1. Apparat D_I. Titriert mit $^1/_{50}$- und $^1/_{100}$-norm. $AgNO_3$. $\Sigma v = 226{\cdot}70$

$V = 228{\cdot}00$ $V' = 228{\cdot}06$ $t = 3{\cdot}26^0$ $\Delta t = +0{\cdot}50^0$

v	v'	x	d	k	p	kp
98·60	4349	0·1871	4·700	0·701	323	226·423
71·30	3145	0·1815	4·710	0·721	75	54·075
38·30	1690	0·1871	4·718	0·698	156	108·888
18·50	816	0·1851	4·718	0·705	241	169·905

$$k' = 0{\cdot}706. \quad \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{\cdot}703.$$

2. Apparat H. Titriert mit $^1/_{50}$- und $^1/_{100}$-norm. $AgNO_3$. $\Sigma v = 114{\cdot}30$

$V = 114{\cdot}00$ $V' = 114{\cdot}27$ $t = 4{\cdot}90^0$ $\Delta t = -0{\cdot}20^0$

v	v'	x	d	k	p	kp
49·20	4304	0·1825	1·990	0·744	323	240·312
35·75	3128	0·1739	2·000	0·777	75	58·275
19·65	1719	0·1809	2·008	0·744	156	116·064
9·70	849	0·1805	2·008	0·746	241	179·786

$$k' = 0{\cdot}753. \quad \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{\cdot}748.$$

v	v'	x	d	k	p	kp

3. Apparat *E*. Titriert mit $^1/_{50}$- und $^1/_{100}$-norm. $AgNO_3$. $\Sigma v = 230{\cdot}50$

$V = 229{\cdot}80$ $V' = 228{\cdot}51$ $t = 4{\cdot}60$ $\Delta t = -0{\cdot}20^\circ$

v	v'	x	d	k	p	kp
97·21	4220	0·1737	4·805	0·729	323	235·467
71·76	3115	0·1681	4·816	0·751	75	56·325
40·31	1750	0·1742	4·825	0·724	156	112·944
21·12	915	0·1713	4·825	0·736	241	177·376

$k' = 0{\cdot}735. \quad \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{\cdot}732.$

VI. 0·1104-norm. *NaCl*.

1. Apparat *C*. Titriert mit $^1/_{100}$- und $^1/_{200}$-norm. $AgNO_3$. $\Sigma v = 221{\cdot}17$

$V = 221{\cdot}00$ $V' = 220{\cdot}88$ $t = 5{\cdot}50^\circ$ $\Delta t = +0{\cdot}50^\circ$

v	v'	x	d	k	p	kp
107·73	4872	0·2523	4·034	0·768	285	218·880
71·32	3224	0·2451	4·059	0·785	19	14·915
31·21	1411	0·2546	4·073	0·754	154	116·116
10·91	493	0·2490	4·073	0·770	151	116·270

$k' = 0{\cdot}769. \quad \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{\cdot}765.$

2. Apparat *DI*. Titriert mit $^1/_{100}$- und $^1/_{200}$-norm. $AgNO_3$. $\Sigma v = 221{\cdot}82$

$V = 221{\cdot}20$ $V' = 220{\cdot}86$ $t = 4{\cdot}82^\circ$ $\Delta t = +0{\cdot}20^\circ$

v	v'	x	d	k	p	kp
99 36	4480	0·2019	4·093	0·746	305	227·530
70·42	3175	0·1961	4·101	0·766	45	34·470
35·86	1616	0·2040	4·107	0·735	156	114·660
16·18	729	0·1985	4·107	0·756	192	145·152

$k' = 0{\cdot}751. \quad \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{\cdot}748.$

3. Apparat *A*. Titriert mit $^1/_{100}$- und $^1/_{200}$-norm. $AgNO_3$. $\Sigma v = 111{\cdot}07$

$V = 110{\cdot}90$ $V' = 110{\cdot}57$ $t = 5{\cdot}20^\circ$ $\Delta t = +0{\cdot}26^\circ$

v	v'	x	d	k	p	kp
44·53	4009	0·1526	1·829	0·758	167	126·586
33·97	3059	0·1477	1·839	0·779	48	37·392
20·73	1866	0·1502	1·844	0·764	80	61·120
11·84	1066	0·1521	1·844	0·755	139	104·945

$k' = 0{\cdot}764. \quad \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{\cdot}760.$

VII. 0·0546-norm. *NaCl*.

1. Apparat *G*. Titriert mit $^1/_{100}$- und $^1/_{200}$-norm. $AgNO_3$. $\Sigma v = 54{\cdot}79$

$V = 54{\cdot}72$ $V' = 54{\cdot}60$ $t = 6{\cdot}74^\circ$ $\Delta t = +0{\cdot}10^\circ$

v	v'	x	d	k	p	kp
22·70	4143	0·1657	2·007	0·801	323	258·723
16·95	3094	0·1591	2·015	0·830	48	39·840
9·84	1796	0·1643	2·020	0·802	156	125·112
5·30	967	0·1640	2·020	0·804	241	193·764

$k' = 0{\cdot}809. \quad \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{\cdot}804.$

v	v'	x	d	k	p	kp
2. Apparat A. Titriert mit $^1/_{100}$- und $^1/_{200}$-norm. $AgNO_3$. $\Sigma v = 54.82$						
$V = 54.72$ $V' = 54.68$ $t = 7.10^0$ $\Delta t = +0.38^0$						
20·89	3811	0·1348	1·932	0·812	170	138·040
16·48	3006	0·1328	1·940	0·821	55	45·155
10·58	1930	0·1378	1·946	0·789	76	59·964
6·87	1253	0·1327	1·946	0·819	149	122·031

$$k' = 0.810. \quad \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0.811.$$

v	v'	x	d	k	p	kp
3. Apparat F. Titriert mit $^1/_{100}$- und $^1/_{200}$-norm. $AgNO_3$. $\Sigma v = 54.90$						
$V = 54.81$ $V' = 54.98$ $t = 7.40^0$ $\Delta t = +0.40^0$						
22·91	4173	0·1688	1·988	0·824	323	266·152
17·20	3133	0·1761	1·992	0·789	75	59·175
9·69	1765	0·1710	1·996	0·811	156	126·516
5·10	929	0·1693	1·996	0·819	241	197·379

$$k' = 0.811. \quad \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0.816.$$

VIII. 0·0222-norm. $NaCl$.

v	v'	x	d	k	p	kp
1. Apparat C. Titriert mit $^1/_{200}$- und $^1/_{400}$-norm. $AgNO_3$. $\Sigma v = 88.90$						
$V = 88.75$ $V' = 88.83$ $t = 3.63^0$ $\Delta t = -0.40^0$						
43·00	4837	0·2474	4·161	0·759	285	216·315
28·70	3228	0·2536	4·169	0·739	19	14·041
12·91	1452	0·2439	4·180	0·766	154	117·964
4·29	483	0·2516	4·180	0·743	151	112·193

$$k' = 0.752. \quad \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0.756.$$

v	v'	x	d	k	p	kp
2. Apparat A. Titriert mit $^1/_{200}$- und $^1/_{400}$-norm. $AgNO_3$. $\Sigma v = 44.78$						
$V = 44.62$ $V' = 44.47$ $t = 4.60^0$ $\Delta t = +0.20^0$						
17·90	3998	0·1516	1·820	0·767	167	128·089
13·69	3058	0·1473	1·830	0·785	48	37·680
8·33	1860	0·1514	1·836	0·761	80	60·880
4·86	1084	0·1501	1·836	0·768	139	106·752

$$k' = 0.770. \quad \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0.768.$$

v	v'	x	d	k	p	kp
3. Apparat B_I. Titriert mit $^1/_{200}$- und $^1/_{400}$-norm. $AgNO_3$. $\Sigma v = 88.82$						
$V = 89.00$ $V = 89.02$ $t = 5.00^0$ $\Delta t = +0.20^0$						
42·68	4805	0·2429	4·707	0·774	285	220·590
28·52	3211	0·2255	4·716	0·833	45	37·485
12·98	1462	0·2413	4·725	0·776	154	119·504
4·64	522	0·2412	4·725	0·777	151	117·327

$$k' = 0.790. \quad \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0.779.$$

v	v'	x	d	k	p	kp

IX. 0·011-norm. $NaCl$.

1. Apparat D_I. Titriert mit $^1/_{200}$- und $^1/_{400}$-norm. $AgNO_3$. $\Sigma v = 44{\cdot}42$

$V = 44{\cdot}52$ $V' = 44{\cdot}01$ $t = 5{\cdot}10^0$ $\Delta t = -0{\cdot}45^0$

v	v'	x	d	k	p	kp
17·78	4003	0·1521	5·128	0·790	167	131·930
13·63	3068	0·1506	5·138	0·796	48	38·208
8·23	1853	0·1528	5·147	0·784	80	62·720
4·78	1076	0·1510	5·147	0·793	139	110·227

$k' = 0{\cdot}791.$ $\frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{\cdot}791.$

2. Apparat B_I. Titriert mit $^1/_{200}$- und $^1/_{400}$-norm. $AgNO_3$. $\Sigma v = 45{\cdot}10.$

$V = 44{\cdot}84$ $V' = 44{\cdot}11$ $t = 5{\cdot}51^0$ $\Delta t = -0{\cdot}40^0$

v	v'	x	d	k	p	kp
21·44	4775	0·2387	4·600	0·806	285	229·710
14·42	3212	0·2263	4·700	0·832	45	37·440
6·57	1463	0·2411	4·707	0·780	154	120·120
2·47	550	0·2338	4·707	0·804	151	121·404

$k' = 0{\cdot}805.$ $\frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{\cdot}801.$

3. Apparat C. Titriert mit $^1/_{400}$-norm. $AgNO_3$. $\Sigma v = 90{\cdot}00.$

$V = 89{\cdot}65$ $V' = 88{\cdot}03$ $t = 5{\cdot}46^0$ $\Delta t = +0{\cdot}48^0$

v	v'	x	d	k	p	kp
40·22	4469	0·2006	4·845	0·804	305	245·220
28·58	3176	0·1999	4·854	0·805	45	36·225
14·71	1634	0·1997	4·869	0·804	156	125·424
6·49	721	0·2006	4·869	0·800	192	153·600

$k' = 0{\cdot}803.$ $\frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{\cdot}803.$

Um nicht so viel Raum in Anspruch zu nehmen, werden hier die Tabellen der übrigen Substanzen in etwas verkürzter Form dargelegt. Übrigens wird auf meine schon genannte Inauguraldissertation, Seite 73—81, verwiesen.

			t	Δt	k'	$\frac{\Sigma kp}{\Sigma p}$
KCl	3·582	A	4·92°	+ 0·35	0·943	0·939
„	„	A	5·15°	+ 0·20	0·942	0·942
„	„	H	5·20°	+ 0·20	0·941	0·943
„	1·790	F	6·05°	+ 0·30	0·949	0·949
„	„	F	6·00°	± 0·00	0·943	0·945
„	„	G	5·68°	+ 0·12	0·935	0·942
„	1·015	B_I	5·10°	+ 0·15	0·935	0·934
„	„	B_I	5·33°	— 0·24	0·940	0·938
„	„	E	5·12°	+ 0·15	0·939	0·938
„	0·511	H	5·05°	+ 0·05	0·948	0·946
„	„	H	5·10°	+ 0·10	0·949	0·949

			t	Δt	k'	$\frac{\Sigma kp}{\Sigma p}$
KCl	0·511	*A*	5·20°	+ 0·18	0·951	0·943
"	0·2559	*C*	5·68°	+ 0·26	0·977	0·977
"	"	D_I	6·20°	+ 0·40	0·988	0·985
"	"	*C*	5·25°	+ 0·20	0·961	0·964
"	0·10224	*G*	6·68°	+ 0·12	1·014	1·012
"	"	*F*	6·60°	+ 0·20	1·018	1·013
"	"	*G*	6·75°	+ 0·25	1·019	1·013
"	0·0526	*G*	6·70°	+ 0·22	1·036	1·033
"	"	*A*	5·33°	— 0·25	1·003	0·994
"	0·0514	*G*	7·25°	+ 0·05	1·038	1·041
"	0·0210	*G*	9·23°	+ 0·21	1·113	1·109
"	"	*H*	9·01°	— 0·11	1·105	1·105
"	"	*G*	9·35°	+ 0·18	1·124	1·120
"	0·0108	*E*	8·66°	+ 0·21	1·107	1·112
"	"	*E*	9·43°	+ 0·14	1·155	1·141
"	"	B_I	9·87°	+ 0·40	1·160	1·157
$LiCl$	4·19	*F*	9·78°	— 0·05	0·740	0·739
"	"	*A*	9·75°	+ 0·10	0·739	0·738
"	"	*F*	9·85°	— 0·10	0·743	0·743
"	2·055	*A*	9·25°	+ 0·10	0·710	0·710
"	"	*A*	9·19°	+ 0·11	0·702	0·702
"	"	*F*	9·19°	+ 0·11	0·710	0·709
"	1·027	D_{II}	9·20°	+ 0·20	0·698	0·698
"	"	*G*	9·20°	+ 0·11	0·704	0·703
"	"	*H*	9·20°	+ 0·08	0·701	0·702
"	0·515	*H*	8·75°	— 0·25	0·691	0·695
"	"	*H*	9·00°	+ 0·40	0·694	0·695
"	"	*G*	8·97°	+ 0·20	0·695	0·695
"	0·2572	*F*	8·85°	+ 0·30	0·698	0·698
"	"	B_I	8·95°	+ 0·50	0·709	0·706
"	"	*F*	9·00°	± 0·00	0·703	0·702
"	0·1031	*C*	9·12°	+ 0·25	0·726	0·726
"	"	*E*	8·90°	+ 0·50	0·718	0·716
"	"	*A*	9·10°	— 0·20	0·722	0·722
"	0·0514	*C*	9·50°	+ 0·20	0·750	0·750
"	"	*G*	9·75°	— 0·10	0·747	0·745
"	"	*H*	9·40°	+ 0·10	0·743	0·744
"	0·021	*C*	10·10°	+ 0·32	0·765	0·762
"	"	*E*	10·10°	+ 0·20	0·760	0·760
"	"	B_I	10·30°	+ 0·50	0·772	0·775
"	0·011	B_I	11·51°	+ 0·60	0·824	0·812
"	"	*E*	11·42°	— 0·28	0·810	0·810
"	"	B_I	11·50°	— 0·28	0·817	0·813
KJ	5·33	*G*	6·00°	+ 0·10	1·126	1·127
"	"	*F*	6·22°	+ 0·04	1·131	1·134

			t	Δt	k'	$\frac{\Sigma kp}{\Sigma p}$
KJ	„	*G*	5·90°	— 0·20	1·130	1·129
„	2·705	*F*	7·60°	+ 0·10	1·088	1·089
„	„	*H*	7·68°	+ 0·04	1·088	1·083
„	„	*A*	7·32°	— 0·12	1·080	1·083
„	0·901	*F*	8·50°	+ 0·08	1·053	1·060
„	„	D_I	8·20°	+ 0·20	1·051	1·050
„	„	*A*	8·58°	+ 0·15	1·069	1·059
„	0·461	*H*	7·48°	+ 0·15	1·040	1·040
„	„	*G*	7·80°	— 0·10	1·044	1·045
„	„	*H*	7·62°	+ 0·15	1·040	1·039
„	0·182	*E*	7·50°	+ 0·18	1·030	1·044
„	„	B_I	7·72°	+ 0·05	1·047	1·048
„	„	*E*	7·40°	— 0·08	1·041	1·042
„	0·089	*A*	8·02°	+ 0·08	1·062	1·064
„	„	*F*	7·56°	— 0·10	1·060	1·053
„	„	*C*	7·84°	— 0·19	1·059	1·061
„	0·0453	*H*	7·52°	— 0·15	1·071	1·069
„	„	*H*	7·36°	— 0·22	1·068	1·067
„	„	B_I	7·99°	— 0·20	1·072	1·075
„	0·0181	*C*	8·10°	+ 0·10	1·089	1·094
„	„	*C*	7·95°	— 0·12	1·088	1·089
„	„	*E*	8·00°	+ 0·38	1·097	1·096
„	0·0100	*H*	8·05°	+ 0·10	1·127	1·123
„	„	*H*	8·45°	+ 0·08	1·129	1·131
„	„	*G*	8·30°	+ 0·20	1·114	1·118
HCl	1·024	*A*	10·32°	+ 0·10	1·892	1·893
„	„	*G*	10·28°	+ 0·16	1·901	1·903
„	„	*H*	10·00°	+ 0·12	1·897	1·897
„	0·511	*C*	10·59°	+ 0·09	1·893	1·894
„	„	*A*	10·91°	+ 0·06	1·896	1·895
„	„	*F*	10·60°	+ 0·05	1·879	1·883
„	0·254	*H*	11·65°	+ 0·07	1·935	1·936
„	„	D_{II}	11·35°	+ 0·20	1·931	1·930
„	„	*F*	10·90°	— 0·12	1·917	1·910
„	0·102	*G*	11·72°	+ 0·10	1·967	1·967
„	„	*H*	11·60°	+ 0·16	1·957	1·960
„	„	*E*	11·87°	+ 0·25	1·976	1·970
„	0·0518	*G*	11·51°	+ 0·11	1·976	1·975
„	„	*H*	12·00°	+ 0·12	1·998	1·999
„	„	D_{II}	11·90°	+ 0·09	1·980	1·984
„	0·021	*C*	13·02°	+ 0·29	2·088	2·077
„	„	*E*	13·00°	+ 0·29	2·054	2·051
„	„	*F*	13·12°	+ 0·15	2·064	2·069
„	0·011	*F*	12·58°	+ 0·10	2·063	2·060
„	„	*C*	13·50°	+ 0·28	2·148	2·142

			t	Δt	k'	$\frac{\Sigma kp}{\Sigma p}$
CH_3COOH	1·010	D_{II}	12·50°	— 0·22	0·708	0·709
„	„	G	12·30°	— 0·15	0·695	0·698
„	„	G	12·40°	+ 0·18	0·700	0·700
„	0·510	A	12·55°	+ 0·10	0·726	0·725
„	„	E	12·60°	+ 0·20	0·724	0·725
„	„	H	12·70°	+ 0·15	0·729	0·730
„	0·256	D_{II}	12·40°	— 0·10	0·736	0·736
„	„	F	12·45°	± 0·00	0·733	0·734
„	„	C	12·50°	+ 0·20	0·737	0·738
„	0·103	H	12·40°	— 0·10	0·743	0·743
„	„	F	12·56°	+ 0·14	0·749	0·749
„	„	A	12·50°	+ 0·12	0·750	0·750
„	0·0513	D_{II}	12·47°	— 0·32	0·763	0·759
„	„	D_{II}	12·50°	+ 0·10	0·763	0·762
„	„	A	12·50°	+ 0·00	0·757	0·757
„	0·0208	H	12·55°	± 0·00	0·771	0·772
„	„	G	12·50°	± 0·00	0·772	0·766
„	„	E	12·50°	+ 0·10	0·777	0·774
„	0·0105	C	12·50°	+ 0·05	0·787	0·783
„	„	F	12·49°	— 0·08	0·778	0·780
„	„	C	12·70°	+ 0·20	0·799	0·803
KOH	1·80	A	19·00°	+ 0·36	1·940	1·939
„	„	D	19·27°	+ 0·46	1·949	1·947
„	„	A	19·50°	+ 0·40	1·941	1·942
„	0·900	G	18·90°	— 0·20	1·889	1·888
„	„	B_{II}	19·30°	+ 0·42	1·904	1·906
„	„	G	19·44°	+ 0·14	1·915	1·914
„	0·450	H	19·45°	+ 0·40	1·889	1·888
„	„	E	18·80°	— 0·65	1·873	1·874
„	„	H	18·84°	— 0·30	1·882	1·882
„	0·180	F	19·16°	+ 0·40	1·900	1·894
„	„	C	19·22°	+ 0·80	1·885	1·884
„	„	C	18·90°	— 0·65	1·873	1·877
„	0·090	B_{II}	19·02°	— 0·30	1·900	1·897
„	„	G	18·10°	— 0·60	1·859	1·858
„	„	G	18·00°	— 0·40	1·849	1·852
„	0·045	E	17·72°	— 0·60	1·851	1·853
„	„	H	17·70°	— 0·30	1·884	1·880
„	„	E	17·36°	— 0·80	1·845	1·838
„	0·018	A	18·28°	+ 0·35	1·898	1·895
„	„	D_{II}	17·90°	— 0·42	1·909	1·906
„	„	D_{II}	18·00°	+ 0·16	1·870	1·874
„	0·009	C	18·00°	+ 0·16	1·891	1·885
„	„	F	19·02°	+ 0·78	1·967	1·973
„	„	C	17·80°	— 0·60	1·884	1·882

			t	Δt	k'	$\frac{\Sigma kp}{\Sigma p}$
NaOH	2·0	*G*	14·08°	+ 0·32	1·146	1·145
"	"	*G*	14·28°	+ 0·12	1·159	1·160
"	"	B_{II}	14·68°	+ 0·49	1·161	1·160
"	1·0	*E*	14·33°	— 0·16	1·173	1·175
"	"	*H*	14·28°	— 0·32	1·186	1·186
"	"	*H*	14·02°	— 0·22	1·178	1·176
"	0·50	*A*	15·15°	— 0·22	1·227	1·226
"	"	D_{II}	15·46°	+ 0·87	1·231	1·231
"	"	*A*	15·40°	+ 0·41	1·233	1·233
"	0·20	*F*	15·05°	+ 0·28	1·254	1·253
"	"	*F*	15·25°	+ 0·10	1·255	1·256
"	"	*C*	15·30°	+ 0·15	1·251	1·260
"	0·10	*G*	15·62°	— 0·20	1·285	1·286
"	"	B_{II}	15·70°	+ 0·90	1·285	1·284
"	"	*G*	15·70°	+ 0·27	1·302	1·300
"	0·05	*H*	15·56°	— 0·40	1·317	1·317
"	"	*E*	16·00°	+ 0·50	1·318	1·317
"	"	*H*	16·23°	+ 0·42	1·327	1·323
"	0·02	D_{II}	16·17°	+ 0·82	1·339	1·338
"	"	*A*	16·00°	+ 0·58	1·338	1·336
"	"	D_{II}	15·58°	— 0·95	1·333	1·333
"	0·01	*F*	15·84°	— 0·22	1·339	1·356
"	"	*C*	16·04°	+ 0·85	1·359	1·355
"	"	*C*	15·71°	— 0·28	1·369	1·369

Schon ein flüchtiger Blick auf die erhaltenen Resultate zeigt, dass der Diffusionskoeffzient in einer gewissen Richtung mit dem Stoffgehalt der diffundierenden Lösung wechselt. Was die Werte der einzelnen Schichten anbetrifft, unterscheiden diese sich wohl voneinander, aber gewöhnlich so unregelmässig, dass man keine sichern Schlüsse aus ihnen ziehen kann. Die zweite Schicht hat in den meisten Fällen Resultate gegeben, welche am meisten von dem Durchschnittswerte abweichen. Dieses beruht darauf, dass die Stoffvariation in dieser Schicht äusserst klein ist, weshalb schon kleine Fehler bei dem Abzapfen und dem Analysieren in hohem Grade schädlich auf das Resultat einwirken. Ich habe doch auch diese Schicht mitgenommen, weil ich, ebenso wie Kawalki[1]), bei der schliesslichen Wertbestimmung des Diffusionskoeffizienten für jedes einzelne Experiment auch die Konzentrationsänderungen in den verschiedenen Schichten mit in Berechnung genommen habe. Der Koeffizient für die dritte Schicht ist gewöhnlich unter dem Durchschnittswert ausgefallen. Die erste und vierte Schicht haben un-

[1]) Loc. cit. S. 301.

gefähr gleich grosse und mit dem Durchschnittswert nahe übereinstimmende Resultate gegeben.

Bei Umrechnung des Diffusionskoeffizienten von einer Temperatur zu einer andern hat man gewöhnlich, nach de Heens[1]) und Nernsts[2]) Untersuchungen, angenommen, dass der Temperaturkoeffizient bei der Diffusion von der Beschaffenheit des Stoffes insofern unabhängig sei, dass er gleich sei für alle Salze, nämlich 0·026 und etwas weniger 0·024 für Säuren und Basen. Da diese Koeffizienten mittlerweile die Durchschnittszahl der Werte ausmachen, welche bedeutend voneinander abweichen, und aus den Bestimmungen Schuhmeisters[3]), Voigtländers[4]) und Kawalkis[5]) hervorgeht, dass die Temperaturkoeffizienten der verschiedenen Stoffe in vielen Fällen so grossen Unterschied zeigen, dass sie nicht ganz und gar auf Versuchsfehlern beruhen können, mussten neue Messungen vorgenommen werden. Diese wurden, um die Temperaturkoeffizienten der Salze und Säuren zu erhalten, an zwei Normalitäten für jeden Stoff im Spätsommer ausgeführt, als die Temperatur des Kellers ziemlich hoch geworden war, 18°. Mit den Hydraten wurden gleiche Bestimmungen in dem physikalischen Institut angestellt. Hier unten folgen die Messungen.

v	v'	x	d	k	p	dp
			I. 0·922-norm. $NaCl$.			
1. Apparat G.		Titriert mit $^1/_5$- und $^1/_{10}$-norm. $AgNO_3$.			$\Sigma v = 46{\cdot}00$	
	$V = 45{\cdot}95$	$V' = 46{\cdot}10$	$t = 17{\cdot}89°$	$\Delta t = -0{\cdot}13°$		
18·51	4024	0·1540	1·635	1·057	167	176·519
14·16	3078	0·1538	1·638	1·057	48	50·736
8·50	1848	0·1538	1·642	1·054	80	84·320
4·83	1050	0·1539	1·642	1·054	139	146·506
		$k' = 1{\cdot}055.$	$\frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 1{\cdot}055.$			
2. Apparat B_{II}.		Titriert mit $^1/_2$- und $^1/_5$-norm. $AgNO_3$.			$\Sigma v = 37{\cdot}05$	
	$V = 37{\cdot}00$	$V' = 36{\cdot}91$	$t = 17{\cdot}40°$	$\Delta t = -0{\cdot}40°$		
16·95	4575	0·2134	2·626	1·058	305	322·690
11·84	3196	0·2132	2·634	1·056	45	47·520
5·84	1576	0·2134	2·640	1·053	156	164·268
2·42	653	0·2132	2·640	1·053	192	202·176
		$k' = 1{\cdot}055.$	$\frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 1{\cdot}055.$			

1) Bull. de l'Acad. de Belgique (3) **8**, 219 (1884).
2) Loc. cit.
3) Wiener Sitzungsberichte **79**, II, 603 (1879).
4) Diese Zeitschr. **3**, 316 (1889).
5) Loc. cit.

v	v'	x	d	k	p	dp

3. Apparat H. Titriert mit $^1/_5$- und $^1/_{10}$-norm. $AgNO_3$. $\Sigma v = 46{\cdot}30$

$V = 46{\cdot}14$ $V' = 46{\cdot}21$ $t = 17{\cdot}97^{\circ}$ $\Delta t = +0{\cdot}13^{\circ}$

v	v'	x	d	k	p	dp
18·77	4054	0·1568	1·630	1·058	167	176·686
14·27	3082	0·1551	1·634	1·067	48	51·216
8·48	1832	0·1569	1·637	1·053	80	84·240
4·78	1032	0·1560	1·637	1·059	139	147·201

$$k' = 1{\cdot}059. \quad \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 1{\cdot}058.$$

II. 0·1095-norm. $NaCl$.

1. Apparat F. Titriert mit $^1/_{50}$- und $^1/_{100}$-norm. $AgNO_3$. $\Sigma v = 55{\cdot}10$

$V = 55{\cdot}00$ $V' = 55{\cdot}13$ $t = 17{\cdot}60^{\circ}$ $\Delta t = +0{\cdot}10^{\circ}$

v	v'	x	d	k	p	dp
22·20	4029	0·1545	1·622	1·104	167	184·368
16·97	3080	0·1545	1·625	1·102	48	52·896
10·13	1838	0·1557	1·629	1·091	80	87·280
5·80	1053	0·1536	1·629	1·106	139	153·734

$$k' = 1{\cdot}101. \quad \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 1{\cdot}102.$$

2. Apparat C. Titriert mit $^1/_{20}$- und $^1/_{50}$-norm. $AgNO_3$. $\Sigma v = 44{\cdot}00$

$V = 43{\cdot}90$ $V' = 43{\cdot}82$ $t = 17{\cdot}76^{\circ}$ $\Delta t = -0{\cdot}25^{\circ}$

v	v'	x	d	k	p	dp
21·79	4952	0·2635	2·652	1·118	285	318·630
14·21	3230	0·2578	2·660	1·139	19	21·641
6·05	1375	0·2639	2·667	1·110	154	170·940
1·95	443	0·2622	2·667	1·118	151	168·818

$$k' = 1{\cdot}121. \quad \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 1{\cdot}117.$$

3. Apparat E. Titriert mit $^1/_{20}$- und $^1/_{50}$-norm. $AgNO_3$. $\Sigma v = 43{\cdot}98$

$V = 43{\cdot}88$ $V' = 43{\cdot}90$ $t = 17{\cdot}88^{\circ}$ $\Delta t = -0{\cdot}15^{\circ}$

v	v'	x	d	k	p	dp
20·11	4573	0·2131	2·570	1·111	305	338·855
13·85	3149?	—	2·579	—	—	—
7·02	1596	0·2087	2·588	1·126	156	175·656
3·00	682	0·2076	2·588	1·132	192	217·344

$$k' = 1{\cdot}123. \quad \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 1{\cdot}121.$$

			t	Δt	k'	$\frac{\Sigma kp}{\Sigma p}$
KCl	1·020	A	18·36°	— 0·10	1·348	1·349
„	„	D_{II}	18·06°	— 0·20	1·344	1·348
„	„	A	18·42°	+ 0·14	1·349	1·350
„	0·10224	G	17·95°	— 0·10	1·388	1·387
„	„	H	17·95°	— 0·10	1·372	1·372
„	„	F	17·81°	— 0·02	1·378	1·377

			t	Δt	k'	$\frac{\Sigma kp}{\Sigma p}$
$LiCl$	0·512	G	17·00°	— 0·10	0·886	0·886
"	"	B_{II}	17·09°	— 0·08	0·896	0·894
"	"	B_{II}	16·75°	— 0·30	0·891	0·889
"	0·0516	H	17·34°	+ 0·37	0·950	0·950
"	"	E	17·20°	+ 0·40	0·939	0·939
"	"	E	17·17°	— 0·35	0·932	0·934
KJ	0·459	G	14·82°	+ 0·10	1·258	1·256
"	"	G	14·65°	— 0·24	1·250	1·250
"	"	B_{II}	15·10°	+ 0·12	1·261	1·264
"	0·0458	E	14·78°	— 0·20	1·280	1·282
"	"	H	14·65°	± 0·00	1·282	1·281
"	"	E	14·90°	+ 0·10	1·285	1·285
HCl	0·512	A	15·90°	— 0·18	2·107	2·107
"	"	H	16·00°	+ 0·20	2·113	2·114
"	0·102	G	15·71°	— 0·11	2·115	2·113
"	"	E	15·66°	— 0·18	2·123	2·122
CH_3COOH	1·028	F	17·43°	+ 0·10	0·811	0·812
"	"	G	17·60°	+ 0·12	0·824	0·822
"	"	C	17·40°	+ 0·08	0·813	0·814
"	0·107	A	18·08°	+ 0·30	0·900	0·903
"	"	D_{II}	17·40°	— 0·20	0·871	0·869
"	"	A	17·50°	— 0·25	0·870	0·870
KOH	0·45	A	9·59°	— 0·48	1·529	1·527
"	"	A	10·00°	+ 0·27	1·525	1·530
"	"	G	11·00°	+ 0·50	1·541	1·533
"	0·045	F	10·40°	— 0·18	1·583	1·581
"	"	H	10·40°	— 0·18	1·591	1·582
$NaOH$	0·5	A	8·90°	+ 0·27	1·047	1·049
"	"	D_{II}	8·82°	— 0·48	1·058	1·055
"	"	H	8·95°	— 0·27	1·053	1·052
"	0·1	G	8·30°	— 0·30	1·075	1·064
"	"	B_{II}	8·30°	— 0·50	1·062	1·063
"	"	F	8·30°	— 0·52	1·060	1·056

Von den auf solche Weise gefundenen Werten von k für verschiedene Temperaturen und Konzentrationen wurde der Temperaturkoeffizient α laut der Formel[1]):

$$k_{t_1} = \frac{k_{t_2}}{1 + \alpha(t_2 - t_1)}$$

gerechnet, wo k_{t_1} und k_{t_2} die Diffusionskoeffizienten bei den Temperaturen t_1 und t_2 sind. Folgende Tabelle enthält die von drei Messungen erhaltenen Durchschnittswerte von α für zwei Normalitäten.

[1]) W. Nernst, loc. cit. S. 625.

Substanz	α	Mittelwert	Substanz	α	Mittelwert
0·92-norm. $NaCl$	0·0248	0·025	0·5-norm. HCl	0·0202	0·019
0·1 „ „	0·0252		0·1 „ „	0·0180	
1·0 „ KCl	0·0233	0·0235	1·0 „ CH_3COOH	0·027	0·028
0·1 „ „	0·0237		0·1 „ „	0·029	
0·51 „ $LiCl$	0·0272	0·027	0·5 „ $NaOH$	0·0222	0·023
0·05 „ „	0·0269		0·1 „ „	0·024	
0·46 „ KJ	0·0237	0·0235	0·45 „ KOH	0·0213	0·021
0·045 „ „	0·0232		0·045 „ „	0·021	

Wie aus diesen Werten hervorgeht, sind die Koeffizienten ungleich für die verschiedenen Substanzen ausgefallen. Dagegen scheint die Konzentration keinen nennenswerten Einfluss ausgeübt zu haben. Je kleiner der Diffusionskoeffizient bei einer Substanz ist, desto grösser fällt der Wert des entsprechenden Temperaturkoeffizienten aus und umgekehrt[1]). Ganz dasselbe Verhältnis besteht zwischen dem elektrolytischen Leitvermögen und dessen Temperaturkoeffizient. Wenn man diese beiden Koeffizienten miteinander vergleicht, findet man, dass der Diffusionstemperaturkoeffizient den des Leitvermögens um ungefähr 0·003 übersteigt. Da die Zahl 0·0034[2]) Temperaturkoeffizient für den osmotischen Druck ist, welcher gerade die treibende Kraft bei der Diffusionserscheinung ausmacht, und die Temperaturvariation des elektrolytischen Leitvermögens gleich ist der Summe der Temperaturvariationen für das Leitvermögen der Ionen, glaube ich hieraus folgenden allgemeinen Schluss ziehen zu können, geltend für alle Elektrolyte: Der Diffusionstemperaturkoeffizient für einen Elektrolyten ist gleich der Summe der Temperaturkoeffizienten für den osmotischen Druck und das elektrolytische Leitvermögen desselben.

Um eine bessere Übersicht über die durch die Experimente erhaltenen Werte von k zu gewinnen, habe ich mit den erhaltenen Temperaturkoeffizienten die Resultate zu der Durchschnittstemperatur, unter welcher die Versuche für alle Stoffe ausgeführt sind, umgerechnet. Die Durchschnittszahlen dieser Werte sind in Tabelle A angegeben. Tabelle B enthält die Diffusionskoeffizienten umgerechnet zu 18°, und nach dieser sind die Kurven auf Seite 335 mit den Normalitäten als Abszissen und den entsprechenden Diffusionskoeffizienten als Ordinaten aufgezeichnet.

---

[1]) Siehe auch Th. Graham, Lieb. Ann. **121, 1** (1862.) — Phil. Trans. 1850, 805; 1861, 138.

[2]) Sv. Arrhenius, Lehrbuch der Elektrochemie, Kap. 9, S. 148.

A.

	$t = 5^0$	$t = 6^0$	$t = 9^0$	$t = 8^0$	$t = 12^0$	$t = 12{\cdot}50^0$	$t = 15^0$	$t = 18^0$
norm.	*NaCl*	*KCl*	*LiCl*	*KJ*	*HCl*	CH_3COOH	*NaOH*	*KOH*
0·01	0·790	1·048	0·757	1·117	2·059	0·787	1·333	1·903
0·02	0·778	1·028	0·742	1·092	2·025	0·770	1·308	1·889
0·05	0·769	1·012	0·735	1·080	1·994	0·760	1·291	1·872
0·10	0·754	0·997	0·720	1·064	1·975	0·748	1·270	1·854
0·20	0·741	0·982	0·703	1·056	1·951	0·737	1·250	1·843
0·50	0·727	0·966	0·696	1·050	1·939	0·724	1·220	1·841
1·00	0·522	0·955	0·697	1·045	1·965	0·704	1·201	1·855
2·00		0·948	0·703				1·172	1·892
2·8	0·718			1·097				
3·6		0·961						
4·2			0·724					
5·5	0·719			1·185				

B.

norm.	*NaCl*	*KCl*	*LiCl*	*KJ*	*HCl*	CH_3COOH	*NaOH*	*KOH*
0·01	1·170	1·460	1·000	1·460	2·324	0·930	1·432	1·903
0·02	1·152	1·431	0·980	1·428	2·285	0·910	1·404	1·889
0·05	1·139	1·409	0·971	1·412	2·251	0·895	1·386	1·872
0·10	1·117	1·389	0·951	1·391	2·229	0·884	1·364	1·854
0·20	1·098	1·367	0·929	1·380	2·202	0·871	1·342	1·843
0·50	1·077	1·345	0·919	1·372	2·188	0·856	1·310	1·841
1·00	1·070	1·330	0·920	1·366	2·217	0·833	1·290	1·855
2·00		1·320	0·928				1·259	1·892
2·8	1·064			1·434				
3·6		1·338						
4·2			0·956					
5·5	1·065			1·549				

In Tabelle C sind die Werte der Diffusionskoeffizienten in $\frac{\text{ccm}}{24\,\text{Stunden}}$ angegeben, die meisten mit den von mir erhaltenen Temperaturkoeffizienten umgerechnet zu 18⁰, die Arrhenius (A), Scheffer (S), Kawalki (K) und Wiedeburg (W) für Lösungen erhalten haben, gleichartig mit denen, die ich angewandt. n bezeichnet Normalitäten und k Diffusionskoeffizienten für die Temperatur, welche die dabei geschriebene Zahl angibt.

Bei Vergleichung der Tabellen B und C findet man, dass entsprechende Werte beinahe miteinander übereinstimmen. Für *NaCl*, *KJ* und 0·5-norm. *LiCl* ist die Übereinstimmung beinahe vollständig. Kawalki hat doch einen bedeutend grössern Koeffizient für 0·277-norm. *LiCl* gefunden, als den, welchen meine Messungen ausweisen. Dagegen stimmt Kawalkis Wert für 0·086-norm. *NaJ* mit dem entsprechenden

C.

HCl — S.

n	k_{18^0}
11	3·49
5·6	2·83
2·0	2·31
0·80	2·22
0·51	2·12
0·43	2·10
0·42	2·03

A.

n	k_{18^0}
1·0	2·30
2·0	2·46
1·04	2·36
0·52	2·36

HNO_3 — S.

n	k_{18^0}
7·6	2·46
1·58	2·19
0·64	2·07
0·13	2·13

CH_3COOH

n	k_{18^0}
1·46	0·92
0·93	0·87
0·43	0·91
0·27	0·90

A.

n	k_{18^0}
4·0	0·80
2·0	0·84
1·0	0·88
0·5	0·89
0·25	0·92

$NaCl$ — S.

n	k_{18^0}
5·0	1·06
2·2	1·06
1·0	1·08
0·5	1·07

A.

n	k_{18^0}
1·0	1·07

$LiCl$. — K.

n	k_{18^0}
0·55	0·922
0·277	1·067

$CaCl_2$ — S.

n	k_{9^0}
4·3	0·72
0·19	0·64
0·13	0·68

NaJ — K.

n	k_{18^0}
0·24	1·075
0·086	1·115

KJ. — K.

n	k_{18^0}
0·089	1·413

$K_2Cr_2O_7$. — W.

n	k_{18^0}
0·08	0·940
0·03	1·014
0·015	1·022
0·003	1·068

$CuSO_4$. — W.

n	k_{18^0}
1·35	0·302
0·68	0·334
0·25	0·374

KOH — S.

n	k_{18^0}
0·033	1·83

A.

n	k_{18^0}
3·0	2·18
0·75	1·98
0·375	1·96

$NaOH$. — S.

n	k_{18^0}
0·17	1·36

A.

n	k_{18^0}
2·0	1·20
0·5	1·33

$NaNO_3$. — S.

n	$k_{10·5^0}$
3·0	0·76
0·58	0·83

n	$k_{11·5^0}$
2·0	0·82
0·58	0·86

Koeffizient für $NaCl$ in Tabelle B überein. Diese beiden Salze müssten auch, laut dem, was aus meinen Untersuchungen über KCl und KJ hervorgeht, in verdünnten Lösungen ungefähr denselben Wert des Diffusionskoeffizienten haben. Nicht ebenso günstig wie für die Salze fällt der Vergleich zwischen den Säuren und zwischen den Hydraten aus. Die Werte von Arrhenius für die Diffusionskoeffizienten der Salzsäurelösungen sind alle bedeutend grösser als Scheffers und meine. Für 1-norm. Lösung ist der Wert, den ich erhalten, ungefähr 1 % weniger als der, welchen man aus Scheffers Zahlen für 0·8- und 2-norm. Salzsäure schliessen kann. Auf anderer Seite ist der Diffusionskoeffizient für 0·5-norm. Lösung grösser laut meinen, als laut Scheffers Bestimmungen. Für die Essigsäure geben sowohl Arrhenius als auch Scheffer Koeffizienten, welche bedeutend diejenigen übersteigen, die ich gefunden habe. Auch bei Kaliumhydrat hat Arrhenius grössere Werte für den Diffusionskoeffizienten als die in Tabelle B für entsprechende Normalitäten angegebenen, wogegen wieder der von mir erhaltene Wert für ungefähr 0·03-norm. Lösung denjenigen

Scheffers für dieselbe Konzentration übersteigt. Besser ist die Übereinstimmung für Natriumhydrat, die 2-norm. Lösung jedoch ausgenommen, denn hier ist ein Unterschied über 5 % zwischen dem von Arrhenius und dem von mir gefundenen Werte. Die Abweichungen sind doch der Art, dass sie ganz und gar als Versuchsfehler gerechnet werden müssen, welche für Hydrate und Säuren mehr bemerkbar werden als für Salze. In diesem Zusammenhange muss auch erwähnt werden, dass die konzentriertern Lösungen der Salzsäure das Quecksilber im Diffusionsgefäss etwas angriffen, welches daraus hervorging, dass das Äussere des Metalls beim Schluss des Versuchs nicht mehr ganz blank war. Aus allen drei Tabellen, besonders aus A und B geht hervor, dass die Diffusionskoeffizienten für die untersuchten Substanzen — $NaOH$ und CH_3COOH ausgenommen — von einem gewissen Minimum mit zunehmender, sowohl Konzentration als auch Verdünnung steigen. Dass dieses nicht so typisch in Tabelle C hervortritt, beruht darauf, dass die darin aufgenommenen Versuche sich nicht in so sehr verschiedenen Konzentrationsgraden bewegen, als es der Fall gewesen bei den von mir angestellten Untersuchungen. Es erweist sich nämlich, dass der Minimumwert für die Diffusionskoeffizienten äusserst verschieden für ungleiche Substanzen auftritt. Bei $NaCl$ z. B. ist der Wert von k beinahe konstant zwischen den Normalitäten 2 und 5. Bei 5·5-norm. Lösung zeigt sich eine schwache Steigung mit zunehmender Konzentration, und eine derartige Zunahme des Diffusionskoeffizienten finden wir bei 1-norm. $NaCl$, wonach derselbe regelmässig mit Verdünnung zunimmt. Ganz anders ist das Verhältnis mit HCl. Hier tritt der Minimumwert bei einer viel niedrigern Konzentration auf, ungefähr bei 0·5-norm. Lösung, und das Steigen des Koeffizienten nach beiden Seiten ist sehr deutlich. Ähnliche Unterschiede in betreff der Lage des Minimumpunktes finden wir bei den übrigen untersuchten Substanzen, und dieses geht am besten aus den Kurven auf Seite 335 hervor. Dass der Wert des Koeffizienten bei $NaOH$ auch ein Minimum erreichen wird, wenn man nur genügend konzentrierte Lösungen untersucht, ist höchst wahrscheinlich.

Ausser den jetzt genannten Stoffen habe ich in Tabelle C zur Vergleichung, Wiedeburgs Werte von k für $CuSO_4$ und $K_2Cr_2O_7$, nebst Scheffers für HNO_3, $NaNO_3$ und $CaCl_2$ aufgenommen. Auch diese bestätigen meine Resultate. Das Anwachsen des Diffusionskoeffizienten mit der Verdünnung kommt bei allen vor, und auch ein Minimum tritt auf, z. B. bei HNO_3 und $CaCl_2$, wenn nur die Versuche in den passenden Konzentrationsintervallen vor sich gegangen sind. Für nochmalige

Vergleichung mit mehrern Substanzen (siehe Scheffer[1]). Dass die Diffusionskurve der Essigsäure während der ganzen Zeit mit Verdünnung steigt, und der Koeffizient für eine so konzentrierte Lösung wie 4-norm. (Arrhenius, Tabelle C) noch eine bedeutende Abnahme zeigt, beruht darauf, dass die genannte Säure Molekülkomplexe enthält, welche mit der Konzentration zunehmen. Die Folge hiervon ist, dass der osmotische Druck gleichmässig abnimmt mit dem steigenden Stoffgehalt[2]). Da dazu noch die innere Reibung zunimmt[3]), kann kein Minimum auftreten, sondern muss die Diffusibilität beständig abnehmen mit zunehmender Konzentration.

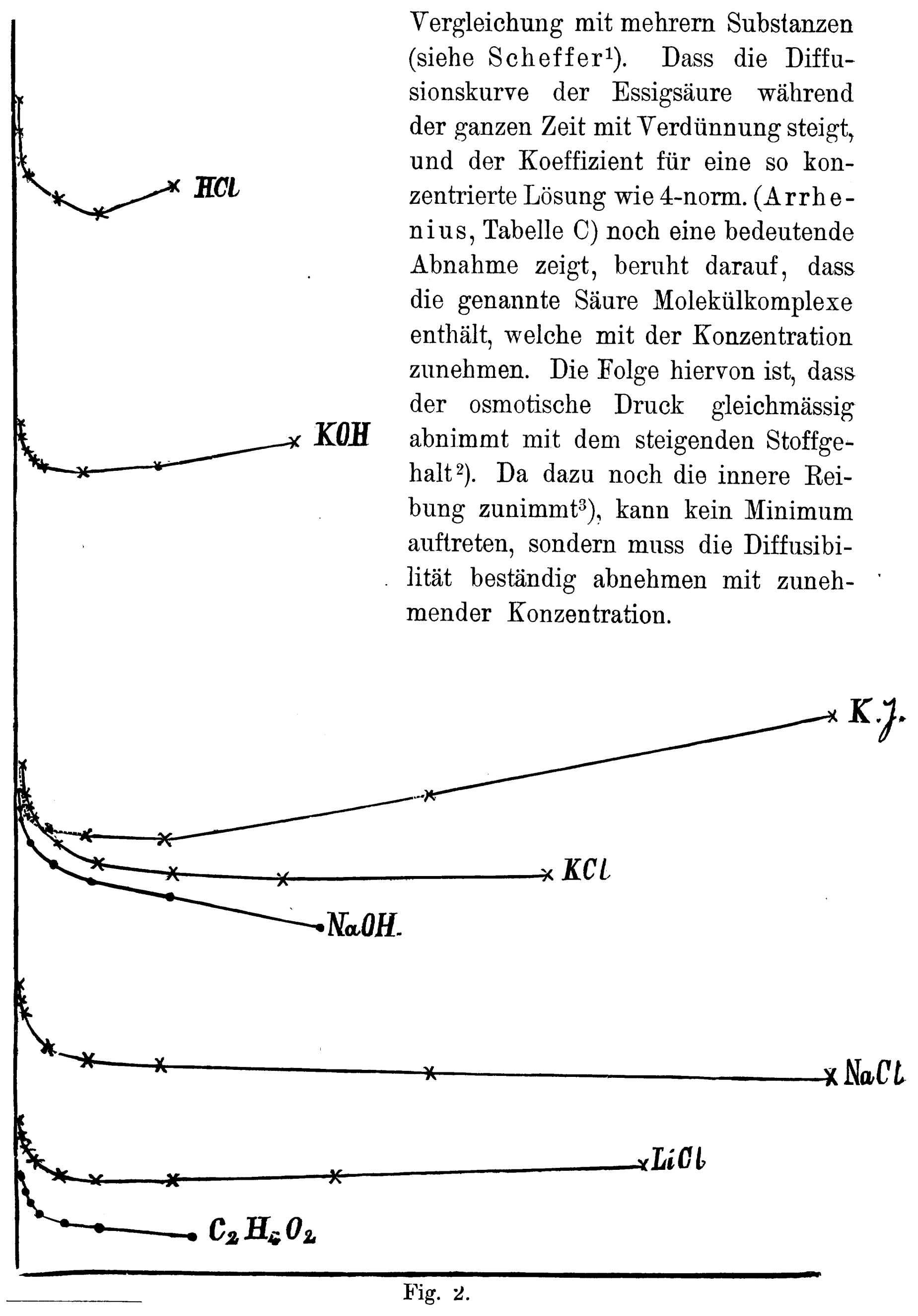


Fig. 2.

[1]) Diese Zeitschr. 2, 399—400 (1888).

[2]) Sv. Arrhenius, Diese Zeitschr. 2, 491 (1888). — M. Roloff, Diese Zeitschrift 18, 572 (1895).

[3]) K. Reyher, Diese Zeitschr. 2, 744 (1888).

Aus dem Angegebenen müsste man den Schluss ziehen können, dass der Diffusionskoeffizient für jeden Elektrolyt, der nicht Molekülkomplexe bildet, einen Minimumwert durchläuft, welcher bei einigen derselben bei mehr konzentrierten Lösungen auftritt, bei andern wieder bei grössern Verdünnungen. Der Schluss, welchen Scheffer gezogen hat[1]), dass der Koeffizient nur bei einigen Stoffen mit abnehmender Konzentration zunehmen sollte, beruht darauf, dass er bei seinen Experimenten erstens nicht genügend schwache Lösungen angewandt, und zweitens nicht entsprechende Verdünnung für gleichartige Substanzen wahrgenommen hat.

In dem Folgenden habe ich zunächst die von mir durch Experimente gefundenen Werte der Diffusionskoeffizienten für die am meisten verdünnten Lösungen verglichen, dessen Durchschnittsnormalität nur 0·003 ausmachte, mit den laut Nernsts Theorie für unendliche Verdünnung berechneten.

Berechnete Werte der Diffusionskoeffizienten für die von mir angewandten Substanzen bei 18° und unendlicher Verdünnung.

$NaCl$	1·173	$\frac{\text{ccm}}{\text{24 Stdn.}}$
KCl	1·460	
$LiCl$	0·994	„
KJ	1·467	„
HCl	2·431	„
CH_3COOH	1·368	„
KOH	2·109	„
$NaOH$	1·558	„

Die laut den Experimenten für 0·01-norm. zugefüllte Lösung = 0·003 Durchschnittsnormalität (siehe S. 332, Tabelle B) gefundenen Diffusionskoeffizienten waren folgende:

$NaCl$	1·170	$\frac{\text{ccm}}{\text{24 Stdn.}}$
KCl	1·460	
$LiCl$	1·000	„
KJ	1·460	„
HCl	2·324	„
CH_3COOH	0·930	„
KOH	1·903	„
$NaOH$	1·432	„

Werden diese Werte miteinander verglichen, so findet man, dass die Übereinstimmung für die Salze beinahe vollständig ist. Für $LiCl$ ist der aus den Versuchen erhaltene Wert etwas grösser, als der laut der Formel berechnete, und wahrscheinlich sind alle die Werte der Dif-

[1]) Scheffer, loc. cit. S. 401 ff.

fusionskoeffizienten, die ich für die niedrigsten Konzentrationen gefunden habe, etwas zu gross, da die Diffusion hier natürlich auch durch die kleinsten Störungen beschleunigt wird. Wie das elektrolytische Leitvermögen dieser Salze müsste auch deren Diffusionskoeffizient für 0·003-norm. Lösung etwas unter dem Wert für unendliche Verdünnung liegen. Der Wert $k = 1{\cdot}368 \frac{\text{ccm}}{24 \text{ Stunden}}$ für Essigsäure ist berechnet unter der Voraussetzung, dass dieselbe vollständig dissociiert ist. Dass die Versuche auch für die am wenigsten konzentrierten Lösungen bedeutend niedrigere Werte des Diffusionskoeffizienten gegeben haben, ist ganz natürlich, da der Dissociationsgrad der Essigsäure bei 0·005-norm. Lösung nur 0·08 ist. Das elektrolytische Leitvermögen dagegen nimmt stark zu bei grossen Verdünnungen[1]), weshalb man auch bei dieser einen bedeutenden Zuwachs von k erwarten kann.

Für die Salzsäure und die beiden Hydroxyde ist die Übereinstimmung dagegen kleiner. Die durch Experimente erhaltenen Werte liegen bedeutend unter den berechneten, ungefähr 4% für die Salzsäure und 9% für das Kali- und Natronhydrat. Früher hat Scheffer[2]) die Diffusionskoeffizienten von den genannten Hydroxyden bei ziemlich verdünnten Lösungen bestimmt und ist dabei zu ähnlichen Resultaten gekommen. Für 0·034-norm KOH erhielt er bei 13·5° den Wert $k = 1{\cdot}66$, welcher umgerechnet zu 18° 1·84 wird. Für 0·17-norm. $NaOH$ bei 8° wurde $k = 1{\cdot}06$, wonach man $k_{18^0} = 1{\cdot}38$ erhält, alle in $\frac{\text{ccm}}{24 \text{ Stunden}}$ ausgedrückt. Worauf dies beruht, ist schwer zu erklären. Dass die Kohlensäure aller Vorsichtsmassregeln ungeachtet bei der Untersuchung der Hydroxyde etwas beeinflusst hat, wodurch ein Sinken des Wertes von k erfolgt, ist wohl möglich.

Auf diesem Umstande beruhen wohl auch die eigentümlichen Werte, die Loomis für die molekularen Gefrierpunktserniedrigungen für Kali- und Natronhydrat in 0·01-norm. Lösung[3]) erhalten hat. Dass Neutralisation auch bei meinen Untersuchungen der am meisten verdünnten Lösungen vorgekommen ist, geht aus den Analenysresultaten hervor. Dagegen ist sie so gering bei grössern Konzentrationen, dass eine Herabsetzung des Diffusionskoeffizienten im höhern Grade daraus nicht hat erfolgen können.

Ich wäre im Gegenteil für die Annahme geneigt, dass die Werte, welche ich für die Diffusionskoeffizienten der Hydroxyde erhalten habe,

---

[1]) Arrhenius, Lehrbuch der Elektrochemie, S. 128.

[2]) Diese Zeitschr. **2**, 390 (1888).

[3]) Wied. Ann. **60**, 532 (1897).

etwas zu gross sind, was auf systematischen Fehlern der Temperaturstörungen unter den weniger günstigen Verhältnissen, in denen die Versuche vorgenommen sind, beruht. Ebenso schwer erklärlich stellen sich die Werte der Salzsäure. Wenn auch Fehler den Temperaturkoeffizienten anhaften, sind sie auf jeden Fall nicht so gross, dass der Unterschied zwischen den berechneten und den gefundenen Werten sich dadurch ausgleichen würde. Es bleibt noch die Möglichkeit übrig, dass die berechneten Werte für die Diffusionskoeffizienten der Salzsäure und der Hydroxyde zu gross sind infolge zu hoher Werte der Beweglichkeit der Wasserstoff- und Hydroxylionen. Doch kann man hierüber kein bestimmtes Urteil fällen, bevor neue und genau ausgeführte Bestimmungen über die elektrolytischen Leitungsvermögen dieser Stoffe in stark verdünnten Lösungen gemacht sind. Solche bestehen, soviel ich weiss, noch nicht, sondern sind die Zahlen für grössere Verdünnungen extrapoliert aus den Werten, die man für höhere Konzentrationen gefunden[1]).

Es wäre deshalb ganz unerlaubt, aus den Werten für die Diffusionskoeffizienten der Salzsäure und Hydrate den Schluss zu ziehen, dass Nernsts Formel für Berechnung von k bei unendlicher Verdünnung nicht für alle Elektrolyte gültig wäre.

Die für Salze gefundenen Koeffizienten geben den besten Beweis, den man sich für die Richtigkeit der Formel denken kann. Aus den Experimenten geht ausserdem hervor, dass der Diffusionskoeffizient für einen jeden der untersuchten Stoffe von einer gewissen Konzentration gleichmässig mit der Verdünnung der Lösung steigt und sich immer mehr seinem Grenzwerte nähert. Dass die Übereinstimmung nicht in jedem Falle vollständig wird, beruht, wie schon gesagt, auf experimentellen Fehlern, begangen bei den verschiedenen Untersuchungen.

Im Jahre 1892 veröffentlichte Wiedeburg zwei Abhandlungen[2]) zur Prüfung von Nernsts Diffusionstheorie. Doch gründet er seine Behauptungen nicht auf eigene experimentelle Untersuchungen, sondern er stützt sie hauptsächlich auf die Resultate von Schuhmeisters Experimenten[3]). In der ersten derselben entwickelt er eine Formel für Berechnung von k bei beliebigem Konzentrationsgrad. Dass diese Formel bei vollständiger Dissociation nicht identisch mit Nernsts wird, beruht darauf, worauf schon Planck hingewiesen hat[4]), dass Wiedeburg bei seinen Berechnungen nicht von der Voraussetzung ausgegangen ist, wie

[1]) Kohlrausch-Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte.
[2]) Diese Zeitschr. **9,** 143 und **10,** 509 (1892).
[3]) Wiener Sitzungsberichte **79,** II, 603 (1879).
[4]) Diese Zeitschr. **9,** 347 (1892).

Nernst, nämlich, dass die Zustandsgleichung für den osmotischen Druck bei wachsender Verdünnung in die für Gase geltende übergehen würde. An Stelle dessen wandte er van der Waals Gleichung an:

$$P = \frac{NRT}{1-B} - A,$$

d. h. führte das Volumen und die Attraktionskräfte der Moleküle in die Formel für den osmotischen Druck ein.

Seine Gleichung für den Diffusionskoeffizienten unterscheidet sich infolge hiervon von Nernsts durch einen Faktor, welcher = 1 nur in dem Falle wird, dass man die Kräfte übersieht, welche sich zwischen dem Lösungsmittel und dem gelösten Stoff und zwischen den Bestandteilen des letztern geltend machen. Diese Kräfte können jedoch bei unendlicher Verdünnung keine grössere Rolle spielen. B muss nämlich mit der Verdünnung im Verhältnis zu 1 verschwindend klein werden, ebenso A im Verhältnis zu NRT, und damit geht auch die van der Waalssche Gleichung in Boyle-Gay-Lussacs über.

Dass Wiedeburg keine Übereinstimmung zwischen den durch Experimente gefundenen Werten und den laut Nernsts Formel berechneten findet, ist eine Folge von seiner eigentümlichen Rechnungsart. Um die Diffusionskoeffizienten für grössere Verdünnungen zu erhalten, nimmt er nämlich eine lineare Extrapolation von Schuhmeisters Werten vor, welche zu konzentriertern Lösungen hinführen, und welche ausserdem, das gibt Wiedeburg selbst zu, mit bedeutenden Fehlern behaftet sind, welche bis zu 18% gehen. Zu welchen irreleitenden Resultaten eine solche Extrapolation führen kann, geht hervor bei Vergleichung der von mir auf experimentellem Weg erhaltenen Kurven mit den von Wiedeburg gegebenen[1]. Die letztern verlaufen übrigens in ganz entgegengesetzter Richtung als die, welche man aus seinen eigenen Messungen über Kupfersulfat und Kaliumbichromat herleiten kann[2]. Folgende Anmerkung von ihm ist darum ziemlich unbefugt[1]: „Wie man sieht, verlaufen die Kurven für diese verwandten Salze nahe parallel, übrigens anscheinend gegen die Abszissenachse eher konkav als konvex, wie Herr Arrhenius es zeichnet."

Wiedeburg bezweifelt weiter die Richtigkeit der Tabellen Stefans. Er meint nämlich, dass sie möglicherweise nicht für Berechnung geeignet sind von laut Grahams zweiter Methode ausgeführten Versuchen, weil aus sowohl Arrhenius' als auch Scheffers Messungen hervor-

[1]) Diese Zeitschr. **10**, 512 (1892).

[2]) Wied. Ann. **41**, 701 (1890).

geht, dass die Schicht, welche der ursprünglich zugefüllten Lösung am nächsten kommt, beim Schluss des Versuchs grössere Fehler in den Substanzmengen zeigt bei Vergleichung mit den Tabellen, als die übrigen Schichten. Dieses beruht auf der geringen Stoffvariation in dieser Schicht, weshalb bei der Analyse und dem Zufüllen begangene Fehler sich stark geltend machen. Es ist schon Kawalki gelungen, diese herunterzudrücken, und aus meinen Messungen geht hervor, dass diese Schicht in manchen Fällen Resultate gegeben hat, vollständig vergleichbar mit denen, welche die übrigen Schichten liefern.

Schliesslich hebt Wiedeburg hervor, dass die Theorie, auf welche Arrhenius seine Hypothese über den Gang der Diffusionskurve stützt, wohl nicht für streng bewiesen angesehen werden kann[1]). „Wir wissen über die Abhängigkeit der einzelnen in die Diffusionsfunktion eintretenden Faktoren — osmotischer Druck und Reibung — von der Konzentration doch wohl noch nicht genug, um den Erfolg ihres Zusammenwirkens sicher beurteilen zu können."

Es war folglich nötig zu untersuchen, inwiefern die von mir erhaltenen Diffusionskoeffizienten und die laut diesen aufgezeichneten Kurven in irgend einem Zusammenhange mit dem osmotischen Druck und der innern Reibung stehen, und ich habe deshalb folgende Berechnungen angestellt, deren Resultate in Tabelle *D* aufgenommen sind (S. 343).

Zuerst muss die ungefähre Durchschnittsnormalität für jeden Versuch gefunden werden[2]). Diese wurde so erhalten, dass von der Anzahl Kubikzentimetern Titrierflüssigkeit, welche für die Analyse eines Versuchs verbraucht ist, die Normalität bei jeder Schicht beim Schluss des Versuchs berechnet wird.

Da die drei obersten Schichten am Anfang der Diffusion nur Wasser enthielten, wurde als Durchschnittswert für deren Stoffgehalt unter dem ganzen Diffusionsverlauf die Hälfte des Normalitätswertes für jede Schicht bei Abbrechung des Versuchs genommen. Für die erste Schicht wurde der Durchschnittswert zwischen der Normalität der ursprünglich zugefüllten Lösung und der Substanzmenge dieser Schicht beim Abzapfen genommen. Der schliessliche Durchschnittswert für die ganze diffundierende Lösung wurde auf dieselbe Art, wie der Wert des Diffusions-

[1]) Diese Zeitschr. **10,** 513 (1892).

[2]) Die in den vorhergehenden Tabellen unter *n* aufgenommenen Normalitäten beziehen sich nämlich auf die ursprünglich aufgefüllten Lösungen. Eine andere Berechnungsart für den Stoffgehalt bei Diffusionsversuchen haben frühere Verfasser nicht angewandt.



koeffizienten von $\frac{\Sigma kp}{\Sigma p}$ berechnet, indem ich auch hier bei der Berechnung die Werte von p mitnahm, da diese ebenso variieren als der Stoffgehalt.

Die auf diese Weise erhaltenen Durchschnittsnormalitäten sind unter n' in Tabelle D. aufgenommen. Für diese Lösungen wurden der Dissociationsgrad, der osmotische Druck und die innere Reibung bestimmt.

Der Dissociationsgrad α wurde laut der Formel $\alpha = \frac{\lambda n}{\lambda_\infty}$ bestimmt, wo λn das Leitvermögen für eine Lösung von der Normalität n und λ_∞ derselbe Ausdruck für unendliche Verdünnung ist. Die λ-Werte für $NaCl$, KCl, HCl und CH_3COOH sind aus Arrhenius Lehrbuch der Elektrochemie genommen, für KJ, $NaOH$ und KOH aus Kohlrausch-Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte, und für $LiCl$ aus Kohlrausch'-Maltbys Messungen, veröffentlicht in Sitzungsber. d. k. preuss. Akad. d. Wiss. **36**, 665 (1899). Unter $1 + \alpha$ sind die Werte von $1 +$ Dissociationsgrad angegeben. Der osmotische Druck P (Proportionszahl dafür) der Lösungen wurde laut Loomis Messungen der Gefrierpunktserniedrigung berechnet[1]). Zur Einheit ist dabei der theoretische Wert für den osmotischen Druck der ebenso konzentrierten (normal) nicht dissociierten Lösung bei derselben Temperatur genommen. Diese Proportionszahlen entsprechen eigentlich $1 + \alpha$, obgleich die Resultate hier auf den Gefrierpunkt gegründet sind. Da Angaben über KJ ganz und gar vermisst werden, und Loomis nicht mit konzentriertern Lösungen experimentiert hat, wurden hierfür einige Bestimmungen gemacht. Ebenso wurden fünf Messungen von der Gefrierpunktserniedrigung bei der Essigsäure ausgeführt, weil die von Roloff[2]) und Arrhenius[3]) angestellten Experimente konzentrierten Lösungen gelten. Ich war jedoch gezwungen, meine Gefrierpunktsuntersuchungen bei Zimmertemperatur auszuführen, weshalb den Resultaten derselben nicht diejenige Genauigkeit zugemessen werden kann, als Loomis' Zahlen.

In der folgenden Tabelle bezeichnet n die Normalität der Lösung, Δ die Gefrierpunktserniedrigung in Celsiusgraden, $\frac{\Delta}{m}$ die molekulare Gefrierpunktserniedrigung und P den osmotischen Druck. Jeder Wert von Δ macht die Durchschnittszahl von drei Experimenten aus.

---

[1]) Wied. Ann. **51**, 500 (1894); **57**, 495 (1896); **60**, 523 (1897).

[2]) Diese Zeitschr. **18**, 572 (1895).

[3]) Diese Zeitschr. **2**, 491 (1888).

Substanz	n	Δ	$\frac{\Delta}{m}$	P
$NaCl$	0·92	3·157	3·432	1·845
	1·30	4·540	3·492	1·877
KCl	0·51	1·700	3·333	1·792
	1·165	3·870	3·322	1·786
$LiCl$	0·51	1·865	3·657	1·966
	1·04	4·008	3·854	2·072
	1·375	5·540	4·029	2·166
KJ	0·018	0·0637	3·538	1·902
	0·090	0·308	3·422	1·840
	0·185	0·626	3·384	1·819
	0·470	1·570	3·340	1·796
	1·37	4·674?	3·412?	1·834?
$NaOH$	0·57	1·949	3·419	1·838
	1·28	4·429	3·460	1·860
KOH	0·50	1·720	3·440	1·849
	0·96	3·467	3·612	1·942
CH_3COOH	0·0093	0·020?	2·15?	1·156?
	0·018	0·037	2·05	1·102
	0·094	0·188	2·00	1·075
	0·186	0·364	1·96	1·054
	0·506	0·973	1·92	1·032

Von den für die verschiedenen Normalitäten erhaltenen Werten des osmotischen Druckes wurde derselbe durch lineare Interpolation für die diffundierenden Lösungen berechnet. Die Resultate sind unter P in Tabelle D angegeben. Da die Werte der molekularen Gefrierpunktserniedrigung für so verdünnte Lösungen wie 0·01-norm. ziemlich unsicher werden, habe ich nur eine Extrapolation zur Berechnung des osmotischen Druckes bei ungefähr 0·007-norm. Lösung vorgenommen.

Die Werte der innern Reibung der Lösungen sind unter H in derselben Tabelle angegeben und sind laut der Formel $H(x) = A^x$[1]) berechnet aus den Angaben über die Reibung der Normallösungen, die Abegg für die Salze liefert[2]), Euler für die Hydroxyde und die Salzsäure[3]), und Reyher[4]) für die Essigsäure ausgedrückt in der innern Reibung des Wassers als Einheit bei derselben Temperatur. In der ebengenannten Formel bezeichnet x die Normalität und A die innere Reibung für eine 1-norm. Lösung.

[1]) Sv. Arrhenius, Diese Zeitschr. **1**, 285 (1887).

[2]) R. Abegg, Diese Zeitschr. **11**, 248 (1893).

[3]) Diese Zeitschr. **25**, 536 (1898).

[4]) Diese Zeitschr. **2**, 744 (1888).

Laut Nernst[1]) ist der allgemeine Ausdruck für den Diffusionskoeffizienten gleich dem Quotient zwischen dem osmotischen Druck der Lösung und der innern Reibung des gelösten Stoffs. Der Koeffizient müsste folglich wie dieses Verhältnis variieren, oder mit andern Worten, der osmotische Druck dividiert mit dem Diffusionskoeffizienten mal der innern Reibung konstant sein für ungleich konzentrierte Lösungen derselben Substanz. Um zu finden, in welchem Masse die erhaltenen Resultate mit der Theorie übereinstimmen, habe ich in Tabelle D. diese Quotienten berechnet $\left(\frac{P}{k.H}\right)$, und da die innere Reibung bei stark verdünnten Lösungen keine besondere Rolle spielt, habe ich auch das Verhältnis zwischen dem osmotischen Druck und dem Diffusionskoeffizienten $\left(\frac{P}{k}\right)$ bestimmt.

D.

n	n'	$1+\alpha$	$100.\Delta(1+\alpha)$	$100.\Delta k$	k	P	$\frac{P}{k}$	H	$\frac{P}{k.H}$
				NaCl.					
0·011	0·003	1·963	1·9	0·3	1·170	—	—	1·0002	—
0·0222	0·007	1·946	2·7	1·8	1·152	1·975	1·71	1·0005	1·71
0·0546	0·014	1·927	3·7	2·9	1·139	1·944	1·71	1·0008	1·70
0·1104	0·030	1·902	4·9	4·8	1·117	1·913	1·71	1·002	1·71
0·228	0·066	1·867	6·7	6·4	1·098	1·887	1·72	1·005	1·71
0·486	0·17	1·817	9·1	8·2	1·077	1·848	1·72	1·013	1·69
0·925	0·32	1·780	11·0	8·8	1·070	1·847	1·72	1·024	1·69
2·75	1·07	1·682	15·9	—	1·064	1·857	1·75	1·084	1·61
5·43	2·06	1·594	20·3	—	1·065	1·941	1·82	1·167	1·56
				KCl.					
0·0108	0·003	1·966	1·7	—	1·460	—	—	0·9999	—
0·021	0·006	1·953	2·3	2·0	1·431	1·946	1·36	0·9999	1·36
0·0526	0·015	1·931	3·5	3·4	1·409	1·922	1·36	0·9997	1·37
0·10224	0·032	1·909	4·6	4·8	1·389	1·899	1·37	0·9993	1·37
0·2559	0·086	1·869	6·7	6·4	1·367	1·860	1·36	0·9980	1·36
0·511	0·18	1·836	8·2	7·8	1·345	1·835	1·36	0·9957	1·37
1·015	0·37	1·805	9·7	8·9	1·330	1·807	1·36	0·9913	1·37
1·79	0·6	1·787	10·6	9·6	1·320	1·791	1·36	0·9859	1·37
3·582	1·0	1·755	12·3	—	1·338	1·787	1·34	0·9766	1·37
				LiCl.					
0·011	0·003	1·966	1·7	—	1·000	—	—	1·0004	—
0·021	0·007	1·947	2·6	1·4	0·980	1·980	2·02	1·0010	2·02
0·0514	0·016	1·922	3·9	2·5	0·971	1·950	2·01	1·0023	2·00

[1]) Loc. cit. S. 615.

n	n'	$1+\alpha$	$100.\Delta(1+\alpha)$	$100.\Delta k$	k	P	$\frac{P}{k}$	H	$\frac{P}{k.H}$
0·1031	0·031	1·899	5·0	4·4	0·951	1·926	2·03	1·0044	2·02
0·2572	0·085	1·848	7·6	6·6	0·929	1·912	2·06	1·0122	2·03
0·515	0·15	1·815	9·2	7·5	0·919	1·906	2·07	1·025	2·02
1·027	0·28	1·772	11·4	7·5	0·920	1·920	2·09	1·041	2·01
2·055	0·50	1·719	14·0	—	0·928	1·962	2·11	1·084	1·95
4·19	1·39	1·600	20·0	—	0·956	2·169	2·27	1·221	1·86
KJ.									
0·01	0·003	1·973	1·4	0·5	1·460	—	—	0·9997	—
0·0181	0·007	1·954	2·3	2·7	1·428	1·911	1·34	0·9993	1·34
0·0453	0·017	1·936	3·2	3·7	1·412	1·903	1·35	0·9985	1·35
0·089	0·033	1·920	4·0	5·2	1·391	1·889	1·36	0·9970	1·36
0·182	0·08	1·883	5·9	5·9	1·380	1·842	1·34	0·9928	1·34
0·461	0·17	1·860	7·0	6·5	1·372	1·822	1·33	0·9848	1·35
0·901	0·34	1·835	8·2	6·9	1·366	1·806	1·32	0·9698	1·36
2·705	1·0	1·796	10·2	—	1·434	1·824	1·27	0·9139	1·39
5·33	2·0	1·764	11·8	—	1·549	1·852	1·20	0·8676	1·37
NäOH.									
0·01	0·003	1·955	2·3	8·0	1·432	—	—	1·0006	—
0·02	0·006	1·941	3·0	9·2	1·404	1·866	1·33	1·0013	1·33
0·05	0·014	1·926	3·7	11·0	1·386	1·862	1·34	1·0030	1·34
0·10	0·030	1·907	4·7	12·4	1·364	1·856	1·36	1·0065	1·35
0·20	0·070	1·871	6·5	13·8	1·342	1·846	1·37	1·015	1·36
0·50	0·138	1·846	7·7	15·9	1·310	1·834	1·40	1·030	1·36
1·0	0·32	1·823	8·9	17·2	1·290	1·834	1·42	1·070	1·33
2·0	0·70	—	—	—	1·259	1·842	1·46	1·160	1·26
KOH.									
0·009	0·003	1·980	1·0	9·8	1·903	—	—	1·0004	—
0·018	0·006	1·970	1·5	10·4	1·889	1·862	0·99	1·0007	0·99
0·045	0·016	1·957	2·2	11·2	1·872	1·857	0·99	1·0020	0·99
0·090	0·03	1·938	3·1	12·1	1·854	1·853	1·00	1·0037	1·00
0·180	0·07	1·915	4·3	12·6	1·843	1·847	1·00	1·0085	0·99
0·45	0·15	1·885	5·8	12·7	1·841	1·844	1·00	1·0184	0·98
0·90	0·30	—	—	—	1·855	1·846	0·99	1·0372	0·96
1·80	0·56	—	—	—	1·892	1·861	0·98	1·0705	0·92
HCl.									
0·011	0·003	1·987	0·7	3·7	2·324	—	—	1·0002	—
0·021	0·007	1·979	1·1	6·0	2·285	1·943	0·85	1·0005	0·85
0·0518	0·016	1·970	1·5	7·4	2·251	1·938	0·86	1·0010	0·86
0·102	0·031	1·960	2·0	8·3	2·229	1·933	0·87	1·0020	0·86
0·254	0·080	1·934	3·3	9·4	2·202	1·916	0·87	1·0052	0·87
0·511	0·161	1·911	4·5	10·0	2·188	1·913	0·87	1·0104	0·87
1·024	0·320	1·886	5·7	8·8	2·217	1·947	0·88	1·0210	0·86

CH_3COOH.

n	n'	$1+\alpha$	$100.\Delta(1+\alpha)$	$100.\Delta k$	k	P	$\frac{P}{k}$	H	$\frac{P}{k.H}$
0·0105	0·003	1·077	46·1	32·1	0·930	—	—	1·0003	—
0·0208	0·007	1·051	47·5	33·5	0·910	1·169?	1·29?	1·0007	1·28?
0·0513	0·018	1·031	48·5	34·5	0·895	1·102	1·23	1·0019	1·23
0·103	0·036	1·023	48·9	35·3	0·884	1·095	1·24	1·0039	1·23
0·256	0·110	1·013	49·3	36·3	0·871	1·071	1·23	1·0119	1·22
0·51	0·196	1·009	49·5	37·4	0·856	1·053	1·23	1·0212	1·21
1·01	0·407	1·007	49·6	39·1	0·833	1·039	1·25	1·0446	1·20

Aus den Quotienten $\frac{P}{k}$ geht hervor, dass sie bei jedem Stoff für verdünnte Lösungen bis zu ungefähr 0·3 Durchschnittsnormalität einigermassen konstant sind. Ein schwaches Abnehmen wird allerdings bei den niedrigsten Konzentrationen bemerkt, und dies beruht wohl darauf, dass die hier gefundenen k-Werte infolge von Störungen etwas zu gross sind. Dagegen findet man besonders bei den Salzen, von welchen stark konzentrierte Lösungen untersucht worden sind, dass genannter Quotient teils zu-, teils abnimmt mit dem Salzgehalte bei höhern Konzentrationsgraden. Worauf dieses beruht, geht aus einem Vergleich zwischen den verschiedenen k- und P-Werten hervor. Bei Natriumchlorid z. B. steigt der osmotische Druck bedeutend von 0·32- bis 2·06-norm. Lösung, wogegen der Diffusionskoeffizient sich beinahe konstant hält. Bei Lithiumchlorid hat k freilich etwas zugenommen mit der Konzentration, aber nicht in ebenso hohem Grade wie der Wert von P. Die Verhältnisse bei Kaliumchlorid und Kaliumjodid machen den geraden Gegensatz zu diesen aus. Durch ähnlichen Vergleich findet man, dass der Diffusionskoeffizient auch nicht bei den Basen und den Säuren in konzentriertern Lösungen ebenso variiert wie der osmotische Druck. Er kann also nicht ausschliesslich von diesem Druck abhängig sein. Bei gleichzeitigem Vergleich mit der Kolumne für die innere Reibung geht hervor, dass die Abweichung bei konzentrierten Lösungen desto grösser wird, je mehr die Reibung variiert. Wir betrachten deshalb die Kolumne $\frac{P}{k.H}$, wo auch die innere Reibung mit in die Rechnung genommen ist. Für Kaliumchlorid ist die Übereinstimmung zwischen den verschiedenen Werten beinahe vollständig. Dasselbe gilt auch für alle übrigen Stoffe bei verdünnten Lösungen. Aber bei den stärksten Konzentrationen finden wir ein Abnehmen der Quotienten, welches desto deutlicher hervortritt, je konzentrierter die Lösung ist, Kaliumjodid je-

doch ausgenommen, wo eine Zunahme des Wertes $\frac{P}{k \,.\, H}$ bei 1-norm. und wiederum ein Abnehmen bei 2-norm. Lösung eintritt.

Hier liegen deutlich Fehler bei Bestimmung der molekularen Gefrierpunktserniedrigung vor. Wenn wir nun die einzelnen k-, P- und H-Werte miteinander und mit dem Quotient vergleichen, finden wir, dass, von den kleinern Fehlern, welche allen anhaften können, abgesehen, die Abweichung des Durchschnittswertes $\frac{P}{k \,.\, H}$ desto grösser wird, je mehr P mit steigendem Stoffgehalt zunimmt.

Die Ursache dieser Abweichung dürfte wohl darin liegen, dass die Diffusion zuerst ganz und darauf eine Zeit hauptsächlich in den niedrigsten Schichten und nach dem in den zunächst darüberliegenden geschieht, weshalb die Durchschnittskonzentration in der wirklich diffundierenden Schicht zu niedrig gerechnet worden ist, da auch die obersten Schichten beim Nehmen des Durchschnittswertes n' so betrachtet sind, als ob sie die ganze Zeit an der Diffusion teilgenommen hätten. Wenn wir zur Berechnung der Werte von n' zurückgehen, geht hervor, dass die Durchschnittsnormalität der Bodenschicht bedeutend die Durchschnittsnormalität der ganzen Flüssigkeitsmasse übersteigt. Da für stark konzentrierte Lösungen der osmotische Druck bei einigen Stoffen stark zunimmt mit steigendem Stoffgehalt, und die Bodenschicht nicht nur beim Anfang des Versuches, sondern auch während der ganzen Diffusionszeit einen bedeutenden Einfluss auf den Gang der Diffusion ausübt, wird die Folge die sein, dass der Diffusionskoeffizient hier höhere Werte annimmt, als man von der zunehmenden innern Reibung erwarten könnte. Auf Grund des Dargestellten dürften also die Werte des osmotischen Druckes, welche ich laut der Normalität n' bestimmt habe, nicht mehr bei stark konzentrierten Lösungen den Durchschnittsdruck in der Flüssigkeitssäule darstellen, sondern unter diesem liegen, woraus folgt, dass der Quotient $\frac{P}{k \,.\, H}$ zu kleine Werte annimmt. Um dieses einzusehen, brauchen wir nur das Verhältnis bei $LiCl$ anzusehen, wo der Druck am stärksten steigt, und die Abweichung am grössten wird. Im Experiment I. 1. z. B.[1]) ist die Anfangskonzentration der Bodenschicht 4·19-n. und die Schlusskonzentration 1·82-n. Die Durchschnittszahl hiervon ist 3·01-n. Die so berechneten Zahlen übersteigen alle die berechneten Durchschnittsnormalität 1·38. Wenn man durch Extrapolation den entsprechenden osmotischen Druck bestimmt, erhält man für 4·19-norm.

[1]) Siehe diese Abhandlung S. 324.



$P = 2{\cdot}820$, für 3·01-norm. $P = 2{\cdot}546$ und für 1·82-norm. $LiCl$ $P = 2{\cdot}269$, welche alle bedeutend grösser sind als der berechnete Durchschnittsdruck 2·169. Dass diese hohen Drucke in der Bodenschicht besonders im Anfang den Gang der Diffusion beschleunigen, ist ganz natürlich. Die Unsicherheit bei grossen Konzentrationen ist also deutlich eine Folge von der Schwierigkeit, n' auf eine von Gutdünken freie Weise zu berechnen.

In der Tabelle D. sind ausser den eben genannten Daten noch folgende angegeben. $1 + \alpha$, $100 . \Delta(1 + \alpha)$ und $100 . \Delta k$, wo $\Delta(1 + \alpha) = \frac{2 - (1 + \alpha)}{2}$ und $\Delta k = \frac{k_\infty - k}{k_\infty}$. Bei Vergleichung der Werte von $100 . \Delta(1 + \alpha)$ und $100 . \Delta k$ findet man, dass die letztern im allgemeinen etwas kleiner sind als die erstern bei entsprechender Konzentration. Dieses tritt besonders deutlich bei der Essigsäure hervor. Bei Basen und bei der Salzsäure ist das Verhältnis freilich umgekehrt, was darauf beruht, dass die berechneten k-Werte für diese Stoffe, wie schon gesagt, nicht mit den experimentell gefundenen übereinstimmen. Da der osmotische Druck in verdünnten Lösungen proportional mit $1 + \alpha$ ist, geht daraus hervor, dass der Diffusionskoeffizient im Anfang stärker gestiegen ist als dieser Druck, oder mit andern Worten, dass k bei verdünnten Lösungen nicht mehr im Verhältnis zu k_∞ in gleich hohem Grade variiert wie der entsprechende osmotische Druck zu diesem Druck bei vollständiger Dissociation. Dieser Umstand muss darauf beruhen, dass die innere Reibung des Moleküls etwas kleiner ist als die Summe der Reibungswerte der Ionen.

In seiner letzten Arbeit über die Diffusion leitet Wiedeburg[1]) wieder, zunächst durch Boses[2]) Berechnungen dazu veranlasst, eine Gleichung für die Berechnung des Diffusionskoeffizienten bei willkürlicher Konzentration ab, welche bei unendlicher Verdünnung identisch mit Nernsts Formel wird. Ebenso gibt er einen Ausdruck für den Konzentrationskoeffizienten, welcher bei Berechnung von k hinsichtlich der Konzentration dieselbe Rolle spielen würde, wie der Temperaturkoeffizient hinsichtlich der Temperatur. Da in seine Formel auch die Beweglichkeit des Moleküls eingeht, versucht er, diese zu berechnen, und kommt für $NaCl$ zu dem Resultate, dass die Bewegung des Moleküls gleich wäre der arithmetischen Durchschnittszahl der Beweglichkeiten der Ionen. Wäre dies der Fall, so würde die Folge sein, dass der Diffusionskoeffizient nicht merklich mit der Verdünnung bei nied-

[1]) Diese Zeitschr. **30**, 586 (1899). [2]) Diese Zeitschr. **29**, 658 (1899).

rigern Konzentrationen variierte, sondern sich konstant hielte. Falls wir nämlich annehmen, dass in einem gewissen Raum ein Molekül eingeschlossen ist, auf welchen der osmotische Druck 1 einwirkt, und dieses dissociiert wird, so wird der Druck verdoppelt, und wird aus zwei Komponenten der Grösse 1 bestehen. Jedes der Ionen wird dann von derselben Kraft getrieben wie das nichtdissociierte Molekül, und ist die Beweglichkeit des Moleküls gleich der des einen Ions — wenn beide Ionen, wie z. B. K und Cl, dieselbe Beweglichkeit haben —, so kann die Diffusibilität nicht mit der zunehmenden Dissociation gesteigert werden. Jedoch deuten auch Wiedeburgs eigene Experimente auf ein entgegengesetztes Verhältnis.

Die innere Reibung des Moleküls muss folglich grösser als die des einen Ions sein und wahrscheinlich etwas kleiner als die Summe der innern Reibung beider. Ist k der Diffusionskoeffizient für eine äusserst verdünnte Lösung, p der osmotische Druck für eine nichtdissociierte Lösung und f die Summe der Reibungen der beiden Ionen, so ist:

$$k = \frac{2p}{f}. \tag{1}$$

Haben wir nun eine Lösung, deren Dissociationsgrad α ist, und Diffusionskoeffizient $k(1 - \Delta)$, wo Δ gleich Δk ist, so gilt für diese:

$$k(1 - \Delta) = \frac{2\alpha p}{f} + \frac{(1-\alpha)p}{f'}, \tag{2}$$

falls f' die Reibung des Moleküls bezeichnet. Hieraus erhält man:

$$f' = \frac{(1-\alpha)p}{k(1 - \Delta - \alpha)} \tag{3}$$

und aus den Gleichungen (1) und (3):

$$\frac{f'}{f} = \frac{1-\alpha}{2(1-\Delta-\alpha)}. \tag{4}$$

Wird dieses Verhältnis für die von mir untersuchten Salze und für die Essigsäure berechnet, z. B. für die Normalitäten 1, 0·5, 0·25 und 0·05, so erhält man folgende Zahlen:

	1-norm.	0·5-norm.	0·25-norm.	0·05-norm.	Mittelwert
$NaCl$	0·83	0·90	0·96	0·83	0·88
KCl	0·92	0·95	0·98	0·98	0·96
$LiCl$	0·74	0·84	0·88	0·74	0·80
KJ	0·86	0·93	1·01	1·18	0·99
$C_2H_4O_2$	0·82	0·80	0·79	0·77	0·79

welche nicht nur frühere Behauptungen bestätigen, sondern ausserdem darauf hindeuten, dass das Verhältnis zwischen der Reibung des Mole-



küls und der Summe der Ionen desto grösser ist, je höher das Leitvermögen des Salzes ist, d. h. je kleiner f ist.

Ungeachtet, dass den Zahlenwerten, aus welchen ich diesen Schluss gezogen habe, nicht allzu grosse Genauigkeit zugemessen werden kann, haben sie doch zu einem Resultat geführt, welches bei weiterer Forschung zu beachten ist, und welches wohl grössere Wahrscheinlichkeit hat als das, welches Wiedeburg gefunden.

Zusammenfassung.

Aus den angestellten Untersuchungen dürften folgende allgemeine Schlüsse gezogen werden können:

Der Hydrodiffusionskoeffizient steigt bei allen untersuchten Elektrolyten mit der Verdünnung von einer gewissen Normalität an, ungleich für ungleiche Substanzen. Er steigt auch mit zunehmender Konzentration und wird daher ein Minimum durchlaufen, falls Bildungen von Molekülkomplexen bei höhern Konzentrationsgraden nicht den Diffusionsverlauf stören.

Der Diffusionstemperaturkoeffizient hat ungleiche Werte für verschiedene Substanzen und ist gleich der Summe der Temperaturkoeffizienten des osmotischen Druckes und des elektrolytischen Leitvermögens.

Nernsts Theorie und Formel für Berechnung der Koeffizienten bei unendlicher Verdünnung und Arrhenius' Hypothese über den Gang der Diffusionskurve bei Elektrolyten sind durch die Versuche bestätigt worden.

Die innere Reibung f' des Moleküls ist etwas kleiner als die Summe der Reibungen von dessen Ionen f, und das Verhältnis $\frac{f'}{f}$ wird desto grösser, je höher das elektrolytische Leitvermögen des Salzes ist.

Zum Schlusse möchte ich es nicht unterlassen, Herrn Prof. Svante Arrhenius, auf dessen Anregung ich diese Arbeit unternommen habe, meinen aufrichtigsten Dank auszudrücken für das unermüdliche Interesse und die wertvollen Hinweise, mit denen er meinen Untersuchungen von Anfang bis Ende entgegengekommen ist. Gleichfalls bin ich Herrn Dozenten Hans v. Euler für die vielfältigen Unterstützungen und Anregungen zu grossem Dank verpflichtet.

Helsingfors, Laboratorium für angew. Physik 1904.



Lösungsmittel und Fluoreszenz.

Von

Hugo Kauffmann und **Alfred Beisswenger.**

1. Fluoreszierende organische Amine besitzen die Eigenschaft, je nach der Natur des Lösungsmittels die Farbe der Fluoreszenz zu wechseln. Wir wurden auf diese Tatsache beim Studium des 3-Aminophtalimids[1]) aufmerksam, dessen Lösung in Alkoholen bei Tageslicht mit blaugrüner, in Kohlenwasserstoffen und Äther mit violetter Farbe fluoresziert. Bei weiterm Nachforschen fanden wir, dass auch andere Amine, z. B. *o*-Aminozimtsäure und deren Ester, Aminochinoxaline, Aminobenzoxazol sich ganz analog verhalten. Solche Wechsel der Fluoreszenz sind zwar schon früher vereinzelt beobachtet worden, besondere Aufmerksamkeit haben ihm aber nur Kehrmann und Messinger[2]) gelegentlich ihrer Untersuchungen über das Aminophenylphentriazol geschenkt.

Von allen fluoreszierenden Aminen, die wir bis jetzt unter Händen hatten, ist in erster Linie das Dimethylnaphteurhodin hervorzuheben, welches weitaus am schönsten und auffallendsten den Fluoreszenzwechsel zeigt. Er ist bei dieser Substanz so gross, dass es kaum glaublich scheint, dass es sich um Lösungen ein und desselben Stoffs handelt. Die Lösung in Alkohol fluoresziert rotorange, die in Ligroin grün.

2. Wir haben versucht, mit Hilfe einer Quecksilberlampe die Fluoreszenz spektroskopisch zu beobachten. Da aber die Lösungen nur kontinuierliche Spektren lieferten, deren Maxima sich nicht bestimmen liessen, so mussten wir auf spektroskopische Messungen verzichten.

Um trotzdem der Frage über die Ursache des Fluoreszenzwechsels näher treten zu können, haben wir folgenden Weg eingeschlagen: Es wurden geringe Mengen des fluoreszierenden Stoffs in den verschiedenartigsten Lösungsmitteln aufgelöst[3]), die Lösungen nebeneinander aufgestellt, beleuchtet und dann so geordnet, dass die Fluoreszenzfarben

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 2194.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 900.

[3]) Solange die Menge des gelösten Stoffs gering ist, ändert sich die Fluoreszenzfarbe nicht mit der Konzentration.



allmählich in gleicher Richtung, wie die Spektralfarben ineinander übergingen. Als Lichtquelle benutzten wir eine Quecksilberlampe, deren Licht durch zwei dicke Kobaltgläser filtriert wurde. Es ist auf diese Weise möglich, noch scharf ziemlich geringe Unterschiede der Fluoreszenz anzugeben.

Für das Dimethylnaphteurhodin ergab sich folgende Reihe:

Lösungsmittel	Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittel	Fluoreszenzfarbe
1. Ligroin [1]	1·86	grün
2. Äther	4·36	grünstichig gelb
3. Benzol	2 26	
4. Benzoesäureäthylester	6·04	gelb
5. Chloroform	4·95	
6. Oxalsäurediäthylester	8·08	
7. Pyridin	12·4	orangegelb
8. Aceton	20·7	
9. Lävulinsäureäthylester	11·9	orange
10. Benzylcyanid	15·0	
11. Äthylalkohol	21·7	
12. Methylalkohol	32·5	rotorange

Andere fluoreszierende Amine gaben teils dieselbe, teils eine etwas andere Reihenfolge. Die gleiche Reihe lieferte das Dimethylaminodiphenylchinoxalin, dessen Fluoreszenzfarbe zwischen gelb und blaugrün wechselt, eine etwas andere zeigte das 3-Aminophtalimid, sowie das 3-Aminophtalanil.

Das 3-Aminopthalimid führte zu folgender Tabelle:

Lösungsmittel	Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels	Fluoreszenzfarbe
1. Ligroin	1·86	— [2]
2. Äther	4·36	blau
3. Benzol	2·26	
4. Oxalsäurediäthylester	8·08	grünlich blau
5. Benzoesäurediäthylester	6·04	etwas grünstichiger wie das vorhergehende
6. Aceton	20·7	
7. Lävulinsäureäthylester	11·9	
8. Chloroform	4·95	lichtes Blaugrün
9. Benzylcyanid	15·0	
10. Pyridin	12·4	blaugrün
11. Äthylalkohol	21·7	grün
12. Methylalkohol	32·5	lichtgrün
13. Wasser	81·7	gelb

Auch das Imid des Succinylobernsteinsäureesters wechselt die Fluoreszenz. Da bei ihm die Fluoreszenzfarbe ungefähr dieselbe ist,

[1] Dem Siedepunkt nach ein Gemenge von Pentan und Hexan.

[2] Keine oder nur äusserst schwache Fluoreszenz, da die Substanz in Ligroin viel zu schwer löslich ist.



wie beim Dimethylnaphteurhodin, vermuteten wir, dass auch die Reihenfolge der Lösungsmittel dieselbe sein werde. Dies trifft jedoch nicht zu, vielmehr nähert sich die Reihenfolge der beim Aminophtalanil beobachteten.

3. Viele Amine fluoreszieren nicht nur in Lösung, sondern auch in festem Zustande, und es kommt dann der Farbe dieser Fluoreszenz diejenige in dissociierenden Lösungsmitteln am nächsten. So fluoresziert z. B. das Dimethylaminodiphenylchinoxalin sowohl in festem Zustande[1], als auch in alkoholischer Lösung gelb. Aus dieser Tatsache folgt, dass dissociierende Lösungsmittel die Fluoreszenz nur wenig beeinflussen, und dass es vorzugsweise die associierenden Lösungsmittel sind, welche die zum Teil sehr gewaltigen Verschiebungen bedingen.

Dieses Resultat erweckte die Vermutung, dass der Fluoreszenzwechsel auf eine einfache Association zurückzuführen sei. Wir ermittelten daher für einige fluoreszierende Amine das Molekulargewicht in einem associierenden Lösungsmittel, und zwar in Benzol. Die angestellten Versuche bewiesen aber unzweideutig die Unrichtigkeit der Vermutung.

Dimethylaminodiphenylchinoxalin.

0·2499 g Substanz	22·50 g Benzol	0·170° Depression
0·2394 g „	22·85 g „	0·170° „
0·4719 g „	22·85 g „	0·330° „

$C_{22}H_{19}N_3$. Ber. M = 325.
Gef. „ = 327, 308, 313.

Da auch in Alkohol bereits violett fluoreszierende Amine die Fluoreszenz wechseln, in dem Sinne, dass in associierenden Lösungsmitteln die Fluoreszenz verschwindet, haben wir einen zu dieser Klasse gehörenden Stoff, das β-Naphtylamin, untersucht.

β-Naphtylamin:

0·4889 g Substanz	23·88 g Benzol	0·710° Depression
0·8640 g „	23·88 g „	1·250° „

$C_{10}H_9N$. Ber. M = 143.
Gef. „ = 144, 145.

Sowohl Dimethylaminodiphenylchinoxalin, als auch β-Naphtylamin haben also beide in Benzol das einfache Molekulargewicht.

4. Nach Ausscheiden der Möglichkeit einer Association war das nächstliegende, den Fluoreszenzwechsel mit der dissociierenden, bzw.

[1]) Sehr gut sichtbar zu machen mit Hilfe des durch Kobaltglas filtrierten Quecksilberlichtes.



ionisierenden Kraft der Lösungsmittel und im Zusammenhange damit mit deren Dielektrizitätskonstante in Beziehung zu bringen.

Wie den oben gegebenen Tabellen zu entnehmen ist, besteht in der Tat eine gewisse Abhängigkeit der Fluoreszenzfarbe von der Dielektrizitätskonstante[1]) des Lösungsmittels. Es zeigte sich, dass im grossen und ganzen die Verschiebung der Fluoreszenz um so kleiner ausfällt, je grösser die Dielektrizitätskonstante ist. Ein genauer Parallelismus besteht jedoch nicht und ist schon aus dem Grunde nicht zu erwarten, da die fluoreszierenden Amine verschiedenartiger Konstitution auch verschiedene Reihenfolgen der Lösungsmittel ergeben. Die Erscheinung ist wohl so zu deuten, dass die Natur des fluoreszierenden Stoffs von ebenso grossem Einfluss wie die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ist.

Für den Zusammenhang mit der Dielektrizitätskonstante spricht überdies folgende Tatsache: Die Fluoreszenz zeigt einen grossen Temperaturkoeffizienten, wie daraus hervorgeht, dass durch Erhitzen der Lösung die Farbe der Fluoreszenz ganz beträchtliche Verschiebungen erleidet, und zwar, soweit bis jetzt unsere Versuche reichen; stets nach der violetten Seite des Spektrums. Bestände also ein Zusammenhang zwischen Fluoreszenz und Dielektrizitätskonstante, so würden sich beim Erwärmen die Lösungsmittel verhalten, wie wenn die Dielektrizitätskonstante sich verkleinern würde. Da bekanntlich diese Konstanten in der Regel einen negativen Temperaturkoeffizienten aufweisen, so dürfte tatsächlich diesem Schlusse Berechtigung innewohnen.

Die durch Erhitzen bewirkte Verschiebung lässt sich unter Verwendung höher siedender Lösungsmittel leicht beobachten. Dimethylnaphteurhodin fluoresziert z. B. in kaltem i-Butylalkohol orange, in siedendem gelb.

Wie denn auch sein mag, auf jeden Fall kann man rasch und bequem mit ziemlich grosser Wahrscheinlichkeit aus der Farbe der Fluoreszenz auf die dissociierende Kraft eines Lösungsmittels schliessen. Dieses Ergebnis scheint uns von Interesse sowohl für experimentelle Untersuchungen, wie für theoretische Betrachtungen über die Natur der Lösungsmittel.

5. Dem Wechsel der Fluoreszenz geht parallel eine Änderung der Farbe der Lösung, z. B. ist bei Dimethylnaphteurhodin die alkoholische

[1]) Diese Grösse ändert bekanntlich ihren Wert je nach der Schwingungsdauer der zu ihrer Ermittlung angewandten elektrischen Schwingungen. Wir haben die Werte den Arbeiten von P. Drude (Diese Zeitschr. **23**, 267. 1897) und H. Schlundt (Journ. of physic. Chem. **5**, 157) entnommen.

Lösung orange, diejenige in Benzol gelb[1]). Für ein und denselben Stoff ordnen sich die Lösungsmittel in der gleichen Reihenfolge, wie bezüglich des Fluoreszenzwechsels[2]).

Der Einfluss des Lösungsmittels auf die Farbe zeigt sich nicht nur bei fluoreszierenden, sondern bei weitaus den meisten gefärbten Aminen z. B. bei den Nitranilinen, bei welchen die alkoholische Lösung bei gleicher Konzentration stets intensiver gefärbt ist, als eine solche in Kohlenwasserstoffen oder Äther.

Man könnte demnach, um die dissociierende Kraft eines Lösungsmittels zu ergründen, an Stelle der fluoreszierenden ebenso gut nur gefärbte Amine verwenden. Man hätte in diesem Falle kolorimetrisch die Intensität der Farbe der Lösungen zu messen und zu vergleichen. Diese Methode ist aber trotz ihres anscheinend quantitativen Charakters nicht so empfindlich wie diejenige, bei welchen die Fluoreszenzfarbe verglichen wird, da die Fluoreszenzunterschiede sich leichter und sicherer wahrnehmen lassen. Zweifellos arbeitet die Fluoreszenzmethode bequemer und rascher.

Wir werden beide Methoden noch weiter auszuarbeiten suchen, aber auch bestrebt sein, Stoffe aufzufinden, welche die Fluoreszenz und vielleicht auch die Farbe der Lösung noch in beträchtlich höherm Grade wechseln, als die hier angeführten.

Inzwischen möchten wir die verehrten Fachgenossen bitten, bei etwaigen Versuchen über die dissociierende Kraft der Lösungsmittel fluoreszierende Amine in dem hier mitgeteilten Sinne zu Rate zu ziehen[3]).

---

[1]) Der Farbenwechsel entspricht also keineswegs der Kundtschen Regel.

[2]) Diese Reihenfolge ist ebenfalls nicht in Übereinstimmung mit der Kundtschen Regel.

[3]) Hierzu empfehlen wir vorerst das Dimethylnaphteurhodin, das nach der Vorschrift von Witt (Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 719) leicht dargestellt werden kann.

Stuttgart, 6. Juli 1904.

Technische Hochschule, Laboratorium f. allgem. Chemie.

Die Löslichkeit einiger schwerlöslicher Salze im Wasser bei 18°.

Von

F. Kohlrausch.

Herr Meyerhoffer wünschte für die neue Auflage der Landolt-Börnsteinschen Tabellen die Löslichkeitszahlen zu erhalten, welche sich aus meinen, zum Teil schon vor längerer Zeit mit den Herren Rose und Dolezalek ausgeführten Beobachtungen der Leitvermögen gesättigter Lösungen ableiten. Ich hatte die Umrechnung für später zurückgestellt, da in ihren Grundlagen noch Lücken auszufüllen waren[1].

Bei der Rechnung, welche grösstenteils Herr Grüneisen freundlichst durchführte, stellte sich nun heraus, dass die vorhandenen Grundlagen[2] ausreichten, um bei den meisten Körpern[3] für 18° die Umrechnung schon jetzt genau oder wenigstens genähert zu bewirken.

Indem die nähere Mitteilung der Rechnung, die Vervollständigung, sowie die Ausbesserung einiger Resultate und vor allem der Gang der Löslichkeit mit der Temperatur einer spätern Abhandlung vorbehalten bleibt, werden die jetzigen Ergebnisse in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Kleiner Druck bedeutet, dass die Ziffer für unsicher angesehen werden soll.

---

[1] Kohlrausch, Diese Zeitschr. **44**, 197 (1903). Nochmals werde betont, dass die Umrechnung in der Abhandlung von Kohlrausch und Rose 1893, wie schon damals hervorgehoben wurde, nur die Grössenordnung der Löslichkeit geben sollten.

[2] Ausser einigen nicht veröffentlichten Beobachtungen besonders: F. Kohlrausch und M. Maltby, Sitz.-Ber. d. Berl. Akad., 1899, 665; F. K., ib. 1900, 1002; K. u. v. Steinwehr, ib. 1902, 581; K. u. Mylius, ib. 1904, 1215; K. u. Grüneisen, ib. 1904, 1223. Vgl. auch K. u. Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte, Leipzig 1898, 132.

[3] Rückständig bleiben wesentlich nur die Carbonate. Unsicherheiten der Umrechnung treffen erstens einige Salze mit schwachen Komponenten, wo Hydrolyse oder Depression des Leitvermögens zu vermuten ist, und ferner einige stärker lösliche Körper, deren Gang des Leitvermögens mit der Konzentration nicht sicher genug vorausgesagt werden kann (Fluoride, Oxalate).

Gesättigte wässerige Lösungen bei 18°.

	Leitvermögen $\varkappa_{18} \cdot 10^6$	Gehalt im Liter mg-Äqu.	mg (wasserfrei)
BaF_2	1530	18·4	1630
SrF_2	172	1·87	117
CaF_2	40	0·42	16
Flussspat	37	0·39	15
MgF_2	224	2·8	76
PbF_2	431	5·2	640
$AgCl$	1·25	0·010	1·6
$AgBr$ (21°)	0·075	0·00057	0·107
AgJ (21°)	0·0020	0·000015	0·0035
$TlCl$	1514	12·7	3040
$TlBr$	192	1·48	420
TlJ	22·3	0·17	56
$HgCl$	1·2	0·01	2
HgJ_2	0·2	0·002	0·4
$AgJO_3$	11·9	0·14	40
$Pb(JO_3)_2$	6·2	0·067	19
$BaSO_4$	2·4	0·020	2·3
Schwerspat	2·8	0·024	2·7
$SrSO_4$	127	1·24	114
Cölestin	127	1·24	114
Gips	1885	29·9	2040
$PbSO_4$	32·4	0·27	41
$BaCrO_4$	3·2	0·030	3·8
Ag_2CrO_4	18·5	0·15	25
$PbCrO_4$	0·1	0·001	0·2
$BaC_2O_4 . 2H_2O$	78·3	0·76	86
SrC_2O_4	54·0	0·52	46
$CaC_2O_4 . H_2O$	9·6	0·087	5·6
$MgC_2O_4 . 2H_2O$	200	5·36	300
$ZnC_2O_4 . 2H_2O$	8·0	0·083	6·4
$CdC_2O_4 . 3H_2O$	27·0	0·33	33
$Ag_2C_2O_4$	25·5	0·23	35
PbC_2O_4	1·3	0·010	1·5

Charlottenburg, Oktober 1904.

Zur Kenntnis der Phasenregel.

(Zweite Erwiderung an Herrn A. Byk.)

Von

Rud. Wegscheider.

In meiner ersten Erwiderung an Herrn Byk hatte ich die Absicht ausgesprochen, auf die dort erörterten Fragen nicht mehr zurückzukommen[1]. Indes bin ich doch genötigt, zur Frage der Anwendung der Phasenregel auf Systeme mit optisch aktiven Phasen nochmals das Wort zu ergreifen, da Herr Byk es nunmehr[2] unternimmt, in meinen diesbezüglichen Erörterungen[3] einen Fehler nachzuweisen. Byk bemängelt nämlich, dass ich die Gleichgewichtsbedingung zwischen zwei thermodynamisch verschiedenen Phasen in der Form $f(p, T, c_1', c_2' \ldots) = \varphi(p, T, c_1'', c_2'' \ldots)$ schreibe, während ich für thermodynamisch gleiche Phasen dasselbe Funktionszeichen gebrauche. Zur Begründung seiner Bemängelung führt er folgendes an. Die von mir mit f und φ bezeichneten Funktionen sind in der Planckschen Bezeichnungsweise $\frac{\partial \Phi'}{\partial M_\nu'}$ und $\frac{\partial \Phi''}{\partial M_\nu''}$. Die Φ stellen eine ganz bestimmte analytische Form dar, die in jeder Phase dieselbe ist. Differentiiert man die Φ zweier Phasen nach demselben Bestandteil, so sind die Differentialquotienten übereinstimmende Funktionen von Druck, Temperatur und Konzentrationen; es sei demnach unzulässig, die Gleichgewichtsbedingung mit zwei verschiedenen Funktionen f und φ zu formulieren.

Bei dieser Darlegung hat Herr Byk es versäumt, sich das wesentliche des Problems klar zu machen, und sich damit begnügt, eine oberflächliche Erwägung in eine Form zu bringen, die einem flüchtigen Leser den Eindruck erwecken kann, es liege ein Irrtum meinerseits vor. In der Tat steht die Sache so.

Jede Ableitung einer Phasenregel, bzw. jede Ermittlung der Zahl der Freiheiten aus der Zahl der Phasen und Bestandteile beruht auf dem Satz, dass zur Ermittlung von n Unbekannten n voneinander un-

---

[1] Diese Zeitschr. **47**, 742 (1904). [2] Diese Zeitschr. **49**, 234 (1904).
[3] Diese Zeitschr. **43**, 93 (1903).

abhängige Gleichungen zwischen diesen Unbekannten und bekannten Grössen erforderlich sind; ist die Zahl der Gleichungen kleiner, so kann man einen Teil der Unbekannten willkürlich wählen. Die Hauptsache ist also die Ermittlung der Zahl der unabhängigen Gleichungen. Ob nun Gleichungen voneinander unabhängig sind, hängt ganz wesentlich von den in ihnen vorkommenden Konstanten ab; sie können dabei gleiche oder verschiedene analytische Form haben[1]. Daher kommt es auch bei den Funktionen, die in die Gleichungen eintreten, ganz wesentlich auf die Konstanten an. Daher ist es bei derartigen Erörterungen notwendig, Funktionen, in denen die Konstanten verschieden sind, wohl auseinander zu halten, und zwar selbst dann, wenn ihre analytische Form die gleiche sein kann. Das habe ich getan, indem ich Funktionen, die sich sicher durch die Konstanten unterscheiden[2], mit verschiedenen Symbolen (f und φ) bezeichnet habe[3]. Für thermodynamisch gleiche Phasen musste dagegen dasselbe Funktionszeichen gewählt werden, weil bei ihnen die Funktionen $\frac{\partial \Phi}{\partial M}$ nicht nur sicher die gleiche algebraische Form haben, sondern auch die gleichen Konstanten enthalten. Das ist eben der wesentliche Unterschied zwischen thermodynamisch gleichen und verschiedenen Phasen.

Herr Byk liefert selbst in seiner zweiten Erwiderung einen schlagenden Beweis dafür, wie notwendig es ist, bei phasentheoretischen Betrachtungen Funktionen, die sich durch die Konstanten unterscheiden, auseinander zu halten. Der Umstand, dass er das nicht tut, hat ihn nämlich verleitet, folgenden Satz drucken zu lassen[4]: „Es gilt folglich ganz

---

[1]) Beispielsweise sind die Gleichungen $xy = a$ und $\log x + \log y = \log a$ nicht voneinander unabhängig, trotz der Verschiedenheit der analytischen Form.

[2]) Ich gebe mich der Hoffnung hin, dass Herr Byk die Verschiedenheit der Konstanten nicht leugnen wollte, als er darauf hinwies, dass die numerischen Werte der Funktionen $\frac{\partial \Phi}{\partial M_\nu}$ in beiden Phasen die gleichen seien. Die Gleichheit besteht bekanntlich nur, wenn in bezug auf den Bestandteil mit dem Stellenzeiger ν Gleichgewicht besteht.

[3]) In der Tat sind ja z. B. $2x$ und $3x$ verschiedene Funktionen von x, die z. B. verschiedene gerade Linien darstellen. Indem ich die Verschiedenheit der Konstanten durch verschiedene Funktionszeichen ausdrücke, befinde ich mich in Übereinstimmung mit dem in der Mathematik herrschenden Gebrauch. Beispielsweise findet man in der Enzyklopädie der mathematischen Wissenschaften **1**, 269 eine Reihe von homogenen linearen Funktionen derselben Veränderlichen (also eine Reihe von Funktionen derselben analytischen Form) mit $f_1, f_2 \ldots, f_\alpha, \ldots f_p$) bezeichnet, also mit verschiedenen Funktionszeichen. Denn ob man die Funktionszeichen durch Indices oder durch Wahl verschiedener Buchstaben unterscheidet, ist unwesentlich.

[4]) Diese Zeitschr. **49**, 235 (1904).

allgemein, dass, wenn in zwei Phasen neben Druck und Temperatur die Konzentrationen übereinstimmen, das Hinzutreten einer der beiden Phasen zur andern dem System keine Freiheit nimmt." Dass dieser Satz unrichtig ist, lässt sich leicht an einem einfachen Beispiel zeigen. Es sei zunächst daran erinnert, dass in den Planckschen Funktionen $\frac{\partial \Phi}{\partial M}$ die numerischen Konzentrationen auftreten, und dass diese immer den Wert 1 haben, sobald eine Phase nur aus einer Molekelart besteht. Betrachten wir nun einen Stoff, der nur eine Art von Molekeln bildet, ein Fall, der bei nicht associierten Flüssigkeiten und ihren Dämpfen vorliegt. Dann haben Flüssigkeit und Dampf dieselbe numerische Konzentration (eins), und es sollte nach Byk das Hinzutreten einer der beiden Phasen bei gleicher Temperatur und gleichem Druck dem System keine Freiheit nehmen. Da nun bei einem Bestandteil eine einzelne Phase zwei Freiheiten hat, sollten auch zwei Phasen zwei Freiheiten haben; es würde also bei Festlegung der Temperatur und Gegenwart der Flüssigkeit der Dampfdruck noch nicht bestimmt sein!

Im vorstehenden habe ich den wesentlichen Irrtum dargelegt, den Byk bei der Bemängelung meiner Ableitung begangen hat. Es sei nur nebenbei erwähnt, dass auch die Behauptung, die Funktion Φ stelle bei Planck eine ganz bestimmte analytische Form dar, die in jeder Phase des Systems dieselbe sei, nicht zugegeben zu werden braucht. Wohl ist Φ immer dieselbe Funktion von Entropie, innerer Energie, Druck, Volumen und Temperatur. Aber Volumen, Entropie und innere Energie können als analytisch verschiedene Funktionen der Konzentrationen eingeführt werden. Das ist z. B. der Fall, wenn man auf eine Phase die Gesetze der idealen Gase oder verdünnten Lösungen anwenden kann, während die andere von diesen Gesetzen abweicht. In diesem Fall kann man z. B. für die innere Energie der einen Phase die von Planck in seinen Vorlesungen über Thermodynamik[1]) auf S. 212 angeschriebene Gleichung benutzen, für die andere Phase dagegen die auf S. 213 gegebene. Hierdurch werden die Φ der beiden Phasen analytisch verschiedene Funktionen der Konzentrationen[2]).

[1]) Leipzig, Veit & Co., 1897.

[2]) Ich verwahre mich von vornherein gegen den Einwurf, dass die so entstandenen Φ nicht analytisch verschieden seien, weil die eine durch Nullwerden von Konstanten in die andere übergehe. Würde man das gelten lassen, so könnte man ganz beliebigen Funktionen dieselbe analytische Form zuschreiben. Beispielsweise könnte man ax^2 und $b \log x$ als analytisch gleich geformte Funktionen von x bezeichnen, weil sie beide aus der Funktion $ax^2 + b \log x$ hervorgehen, indem man das eine Mal a, das andere Mal b gleich Null setzt.



Nachdem ich mich nun einmal genötigt gesehen habe, auf die letzte Veröffentlichung Byks zu erwidern, scheint es mir auch zweckmässig, von meiner Absicht, auf die bisher in Diskussion gestandenen Punkte nicht mehr zurückzukommen, wenigstens in einer Richtung abzuweichen. Ich bleibe meinem Vorsatz treu hinsichtlich der Frage nach dem Verhältnis der Bykschen Behandlung der optisch aktiven Stoffe zu der meinigen. Denn diese Frage scheint mir nicht wichtig genug, um die Geduld der Leser noch weiter in Anspruch zu nehmen. Auch habe ich die Hoffnung aufgegeben, mich diesbezüglich mit Herrn Byk einigen zu können. Wohl aber will ich noch einiges bemerken über die Wahrscheinlichkeit des von mir besprochenen Vierphasensystems, damit die missbräuchliche Anwendung der Wahrscheinlichkeitsrechnung, in die Byk verfallen ist, nicht zur Nachahmung reize.

Herr Byk erklärt, dass Herr Czuber bei der Berechnung der Wahrscheinlichkeit dieses Quadrupelpunktes die Zahl der Modifikationentripel (z_0), die F zur Null machen, als bekannt vorausgesetzt habe, und dass die Bryksche Rechnung gerade den Zweck verfolge, diese Zahl z_0 zu ermitteln. Diese Bemerkung ist für die Streitfrage ganz belanglos. Denn jeder einigermassen aufmerksame Leser des Czuberschen Briefes sieht sofort, dass Czuber ausdrücklich die Byksche Rechnung als unzulässig erklärt, indem er sagt, dass die Stellen, wo $F = 0$ wird, überhaupt nicht mit der unzählbaren Mannigfaltigkeit aller Stellen, sondern nur mit der Mannigfaltigkeit der wirklich vorkommenden Modifikationstripel verglichen werden dürfen[1]). Hieraus folgt: Solange man über die Mannigfaltigkeit der *wirklich vorkommenden* Modifikationstripel nichts weiss, kann man auch über die Wahrscheinlichkeit eines bestimmten Modifikationstripels nichts aussagen. „Soll sie" (die Wahrscheinlichkeit), „als das Mass einer *begründeten Erwartung* gelten, so muss ihr ein objektives Wissen zugrunde liegen[2])."

Ein einfaches Beispiel, um das einsehen zu lernen, bildet ein

[1]) Demgegenüber sagt Byk (Diese Zeitschr. **49**, 237. 1904, Anm. 2), dass er nicht die Stellen mit $F = 0$, sondern die Zahl aller realen Tripel mit der unzählbaren Reihenfolge aller Stellen verglichen habe. Das ist an sich gleichgültig; denn das eine ist so unzulässig wie das andere. Aber in der Tat hat Byk (Diese Zeitschr. **45**, 488 oben. 1903), bei der Betrachtung *eines* Stoffes die Stelle $F = 0$ mit der unzählbaren Mannigfaltigkeit aller Stellen eines Intervalls verglichen, indem er ihre Wahrscheinlichkeit durch $\frac{1}{c}$ ausdrückt, wo c die Anzahl aller beliebigen Stellen in einem endlichen Intervall bedeutet. Dieses $\frac{1}{c}$ geht dann in die weitere Rechnung ein.

[2]) Enzyklopädie der mathematischen Wissenschaften I, 736 (Abschnitt „Wahrscheinlichkeitsrechnung" von E. Czuber).



Würfel, dessen sechs Flächen mit je einer ganzen Zahl bedruckt sind. Solange man nichts darüber weiss, welche Zahlen aufgedruckt sind, ist die Wahrscheinlichkeit, dass bei einem Wurf eine bestimmte Zahl (z. B. 1) erscheint, unendlich klein. Denn die Anzahl der denkbaren ganzen Zahlen ist unendlich; es können aber nur sechs aufgedruckt sein, und nur eine kann auffallen. Diese Wahrscheinlichkeit Null ist aber vom naturwissenschaftlichen Standpunkt völlig gleichgültig. Die Zahl 1 kann trotzdem beim Würfeln erscheinen, und sie muss sogar erscheinen, wenn auf allen Seiten des Würfels diese Zahl aufgedruckt ist. Eine Wahrscheinlichkeit von naturwissenschaftlichem Wert erhält man erst, wenn man über die aufgedruckten Zahlen etwas weiss. Sind die Zahlen 1—6 aufgedruckt, so ist es gewiss, dass Zahlen über 6 nicht zum Vorschein kommen. Die Wahrscheinlichkeit, dass die Zahl 1 zum Vorschein kommt, wird man, wenn man sonst nichts weiss, zu $\frac{1}{6}$ setzen. Auch diese Wahrscheinlichkeit kann völlig unzutreffend sein, z. B. wenn eine Bleieinlage in einem Holzwürfel das Auffallen einer bestimmten Seite begünstigt.

Man sieht wohl, dass der Wert des Ergebnisses einer Wahrscheinlichkeitsrechnung ganz von dem Wissen abhängt, welches der Rechnung zugrunde gelegt wird. Herr Byk befindet sich bei seiner Berechnung der Wahrscheinlichkeit eines Quadrupelpunktes bei einem Bestandteil in derselben Lage, wie der Würfler, der die Wahrscheinlichkeit des Erscheinens einer bestimmten Zahl berechnen will, ohne etwas über die auf dem Würfel aufgedruckten Zahlen zu wissen.

Da Herr Byk es versäumt hat, sich die Bedingungen für eine sachgemässe Anwendung der Wahrscheinlichkeitsrechnung klar zu machen, will ich im folgenden auch noch den ersten Teil des Briefes des Herrn Prof. Czuber zum Abdruck bringen, der an dem einfachen Fall der Siedepunkte sehr klar darlegt, wie die Wahrscheinlichkeitsrechnung angewendet werden muss[1]). Er lautet:

„Ich möchte mit Ihrem Beispiel von der Siedetemperatur 100° beginnen. Die korrekte Fragestellung könnte hier meines Erachtens nur so lauten: Man hat z Flüssigkeiten auf ihre Siedetemperaturen bei Atmosphärendruck geprüft und diese Temperaturen verzeichnet. Wie gross ist die Wahrscheinlichkeit, dass eine beliebig herausgegriffene von den Flüssigkeiten eine in das Intervall (t_0, t_1) fallende Siedetemperatur besitzt?

[1]) Ich habe das früher unterlassen, weil ich den Umfang meiner polemischen Notiz möglichst beschränken wollte und (wie sich gezeigt hat, freilich mit Unrecht) der Ansicht war, dass schon die zweite Hälfte allein genügen würde, um Herrn Byk zu einem tiefern Eindringen in die Frage zu veranlassen.



Die Frage dagegen, ob eine Flüssigkeit die bestimmte Siedetemperatur t hat, ist mit 0 zu beantworten, wenn sich t unter den beobachteten Siedetemperaturen nicht befindet, oder mit $\frac{1}{z}$, wenn sie sich darunter befindet, und wenn jede der Flüssigkeiten eine andere Siedetemperatur hat.

Die Schlussweise: „Die Zahl der denkbaren Temperaturen (überhaupt) sei c; die Wahrscheinlichkeit, dass eine bestimmte Flüssigkeit die Siedetemperatur 100° hat, ist $\frac{1}{c}$; die Wahrscheinlichkeit, dass eine der z möglichen Flüssigkeiten den Siedepunkt 100° hat, ist $\frac{z}{c}$", ist unhaltbar. Denn fasst man die Temperatur (überhaupt) als eine stetige Grösse auf, so kann von einer Zahl ihrer Werte, etwa in dem denkbar weitesten Intervall (T_0, T_1) nicht die Rede sein, weil eine stetige Grösse keine zählbare Menge von Werten besitzt; darüber kommt man auch dadurch nicht hinweg, dass man c als „unendlich von hoher Ordnung" anspricht; die Wahrscheinlichkeit, dass eine beliebig herausgegriffene Flüssigkeit die bestimmte Siedetemperatur t hat — und da mag es der Flüssigkeiten geben, so viel man will —, ist schlechtweg 0.

Meint man aber unter c die Anzahl der möglichen Siedetemperaturen, dann fällt c mit z zusammen, weil als möglich doch nur solche Siedetemperaturen gelten können, die man an Flüssigkeiten wirklich beobachtet hat; dann ist man aber bei der obigen Fragestellung, und dann wird $\frac{z}{c} = \frac{z}{z} = 1$, wie es sein muss; denn der Bruch bedeutet dann die Wahrscheinlichkeit, dass irgend eine Flüssigkeit eine der beobachteten Siedetemperaturen hat"[1]).

Herr Byk wird sich vielleicht demgegenüber auf seine Behauptung berufen, dass es „wirklich bestimmte" Siedepunkte gar nicht gebe. Darauf ist folgendes zu bemerken. Wenn man für Alkohol bei Atmosphärendruck den Siedepunkt 78·4° gefunden hat, so ist das nach dem herrschenden Sprachgebrauch ein wirklich bestimmter Siedepunkt; nur kann dieser Siedepunkt mit einem Fehler von einigen Hundertstel- oder vielleicht Zehntelgraden behaftet sein. Die Eigenschaft, mit einem möglichen Fehler behaftet zu sein, teilen die Siedepunkte mit jeder beliebigen physikalischen oder chemischen Konstanten (auch mit den Konstanten, die in die mehrerwähnte Funktion F eintreten). Wenn infolge dieses Umstandes mein nach der Bykschen Rechenweise geführter Nach-

[1]) Hieran schliesst sich unmittelbar der Teil des Briefes, den ich bereits (Diese Zeitschr. **47**, 741. 1904) veröffentlicht habe.



weis, dass für irgend einen wirklich bestimmten Siedepunkt die Wahrscheinlichkeit 0 ist, hinfällig wird, so wird aus dem gleichen Grunde auch der Bykschen Beweis für die Nichtexistenz des Quadrupelpunktes in Systemen mit einem Bestandteil hinfällig, und zwar auch in dem Falle, dass der Byksche Ansatz für die Wahrscheinlichkeit an sich zulässig wäre. Denn dann wäre jede experimentell zu bestimmende Konstante nicht mehr als eine bestimmte Zahl zu betrachten, sondern als eine unbestimmte Zahl, die innerhalb eines endlichen, wenn auch kleinen Intervalls jeden beliebigen Wert haben kann, und dann hat auch die Funktion F nicht mehr für jedes Tripel einen bestimmten Wert.

Ich glaube nunmehr, die Kontroverse, die bereits einen unverhältnismässig grossen Umfang erreicht hat, meinerseits endgültig schliessen zu können. Denn nachdem ich gezeigt habe, dass Herr Byk mit seiner Bemängelung meiner Behandlung der Phasenregel beim Auftreten optisch aktiver Phasen Unrecht hat, und dass auch seine Anwendung der Wahrscheinlichkeitsrechnung unzulässig ist, darf ich wohl erwarten, dass die Herren Fachgenossen etwaige spätere Einwände des Herrn Byk gegen meine Darlegungen mit der nötigen Kritik aufnehmen werden.

Wien, I. Chemisches Universitätslaboratorium, Oktober 1904.



Referate.

35. Dynamische Studien der Friedel-Kraftsschen Reaktion von B. D. Steele (Journ. Chem. Soc. **83**, 1470—1490. 1903). Der Verf. hat die Geschwindigkeit der Synthesen von Phenyltolylketon aus Toluol und Benzoylchlorid, und von Phenyltolylmethan aus Toluol und Benzylchlorid, in Gegenwart von Aluminium- oder Eisenchlorid gemessen. Der Reaktionsverlauf wurde in der Weise verfolgt, dass die während der Reaktion gebildete Chlorwasserstoffsäure durch einen schnellen Strom von Wasserstoff entfernt und deren Menge von Zeit zu Zeit bestimmt wurde. Im Falle der Reaktion zwischen Benzoylchlorid und einem Überschuss von Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid ist die Geschwindigkeit am Anfange konstant. Unter Annahme der Bildung eines Zwischenproduktes, $Al_2Cl_6(C_6H_5COCl)_2$, welches mit dem Toluol nach der Gleichung:

$$Al_2Cl_6(C_6H_5COCl)_2 + C_6H_5CH_3 = Al_2Cl_6(C_6H_5CO.C_6H_4.CH_3)_2 + 2\,HCl$$

reagiert (vgl. Perrier, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 815. 1900, und Boeseken, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **19**, 19. 1900 und **20**, 21. 1901), kann man dieses Konstantbleiben erklären, weil die aktive Masse des Zwischenproduktes konstant bleibt, solange es in fester Form vorliegt. Sobald diese Stufe vorbei ist, muss die Reaktion eine monomolekulare werden, wie tatsächlich gefunden wurde, vorausgesetzt, dass das Verhältnis des Aluminiumchlorids zu dem Benzoylchlorid am Anfang der Reaktion nicht grösser als eins ist. In Gegenwart eines Überschusses von Aluminiumchlorid scheint die Reaktion in der zweiten Stufe eine bimolekulare zu sein, und die oben gegebene Erklärung trifft nicht zu; man muss annehmen, dass die wirklich stattfindende Reaktion zwischen zwei intermediär gebildeten Verbindungen stattfindet, welche beide Aluminiumchlorid enthalten. Die Reaktion kommt zum Ende, sobald das ganze Aluminiumchlorid als Bestandteil des Endproduktes eintritt. Mit Eisenchlorid als Katalysator ist die Reaktion auch eine bimolekulare; folglich sind die reagierenden Substanzen wahrscheinlich Verbindungen des Eisenchlorids mit Säurechlorid und Kohlenwasserstoff.

Die Reaktion zwischen Toluol und Benzylchlorid in Gegenwart von Aluminium- oder Eisenchlorid verläuft monomolekular, und wahrscheinlich bildet sich eine Verbindung zwischen Toluol und der Verbindung des Aluminium-, bzw. Eisenchlorids mit dem Benzylchlorid. Das Aluminiumchlorid tritt als Bestandteil des Endproduktes hervor (vgl. früher), aber dies ist nicht der Fall mit dem Eisenchlorid; letzteres wirkt in dieser Reaktion als echter Katalysator.

T. S. Price.

---

36. Die Einwirkung der Halogene auf Verbindungen, welche die Karbonylgruppe enthalten von A. Lapworth (Journ. Chem. Soc. **85**, 30—42. 1904). Bekanntlich findet die Einwirkung des Broms auf eine verdünnte wässerige Lösung von Aceton sehr langsam statt, aber in Gegenwart von Alkali geht die Reaktion schnell vor sich. Der Verf. hat die Einwirkung von Säuren auf die

Bromsubstitution studiert und findet, dass dieselben auch einen beschleunigenden Einfluss auf die Reaktion ausüben. Man kann den Reaktionsverlauf leicht durch Titrieren des Broms mittels Thiosulfats verfolgen. Die Reaktionskurve, welche die Änderung des Bromtiters mit der Zeit darstellt, ist eine gerade Linie. Die Geschwindigkeit der Reaktion hängt nicht von der Bromkonzentration ab, aber sie nimmt mit der Konzentration des Acetons zu. Nach dem Verf. ist die Geschwindigkeit der Konzentration des Acetons ungefähr proportional, aber dem Ref. scheint dieser Schluss mit den mitgeteilten Zahlen nicht übereinzustimmen. Es sind z. B. bei Acetonkonzentrationen von 4, 10, 20, bzw. 40 g pro Liter die Geschwindigkeitskonstanten 8·07, 8·24, 8·38, bzw. 8·49. Hier findet gewiss eine Zunahme statt, aber sie ist doch nicht der Konzentration proportional. Es ist bemerkenswert, dass der Verf. die Konstanten nach einer Gleichung der zweiten Ordnung berechnet, obwohl die Reaktionskurve eine gerade Linie ist.

Der beschleunigende Einfluss der drei starken Säuren, H_2SO_4, HCl und HNO_3, in äquivalenten Mengen, ist ungefähr derselbe; dies steht nicht mit der Konzentration der Wasserstoffionen in Übereinstimmung. Bei Schwefelsäurekonzentrationen zwischen 0·4 und 0·04 Mole pro Liter nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Verdünnung der Säure ein wenig zu; dies wird durch die zunehmende Dissociation bedingt. Neutrale Salze von starken Basen und Säuren haben keinen merkbaren Einfluss auf die Geschwindigkeit; ebensowenig übt die Gegenwart einer äquivalenten Menge Chlorkalium auf die Wirkung der Chlorwasserstoffsäure einen Einfluss aus.

Ein tagelanges Stehenbleiben von Aceton in Gegenwart von verdünnter Säure, bevor man das Brom zufügt, bewirkt keine Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit.

Vorläufige Versuche mit Chlor zeigen, dass die Reaktion ein wenig schneller als mit Brom verläuft.

Die Versuchsresultate beweisen, nach der Meinung des Verf., dass die Bromierung nicht eine direkte Substitution ist, sondern, dass eine reversible Veränderung des Acetons zu einer andern Form, wahrscheinlich der Enolform, stattfindet. Diese Veränderung wird durch Säuren und Alkalien beschleunigt, und die neue Verbindung wird augenblicklich bromiert. Dem Ref. scheint es, dass noch andere Umstände mit in Betracht gezogen werden müssen. Während der Reaktion wird eine Säure, welche einen beschleunigenden Einfluss haben wird, gebildet. Wenn man die Annahme macht, dass die Säure auf die reversible Änderung des Acetons rein katalytisch einwirkt, so kann man die für den Reaktionsverlauf erhaltene gerade Linie auf die Weise erklären, dass die gebildete Säure autokatalytisch beschleunigend einwirkt, und die mit der Zeit abnehmende Geschwindigkeit der Reaktion kompensiert. Die Reaktion ist auch keine einfache, da der Verf. verschiedene Bromierungsprodukte isoliert hat. Es mag auch wohl sein, dass die durch verschiedene Konzentrationen des Acetons bedingte Änderung des Mediums einen Einfluss ausüben wird.

Die beschleunigende Wirkung von Säuren findet auch in andern Lösungsmitteln statt. Man kann die Methode zur Bromierung oder Chlorierung von andern Carbonylverbindungen ausdehnen. *T. S. Priec.*

---

37. Konstitution des Stickstoffperoxyds von E. Divers (Journ. Chem. Soc. 85, 103—113. 1904). Die Konstitution des N_2O_4 wird als $O:N—O—O—N:O$

(Nitrosylperoxyd) gegeben und die des NO_2 als $O:N-O$. In beiden Verbindungen ist der Stickstoff dreiwertig, und in NO_2 ist das eine Sauerstoffatom einwertig. Diese Formel wird auf verschiedene komplexe Verbindungen, welche Haga (Journ. Chem. Soc. 85, 78—107. 1904) studiert hat, basiert. Die Annahme von Piloty und Schwerin (Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 1884 und 2354. 1901), dass das Stickstoffatom in NO_2 vierwertig ist ($O:N:O$), ist nicht in Übereinstimmung mit dem Resultat, dass beim Abkühlen Moleküle von N_2O_4, in welchen der Stickstoff dreiwertig ist, gebildet werden, da gewöhnlich eine Temperaturverminderung eine Zunahme der Wertigkeit bewirkt. *T. S. Price.*

---

38. Löslichkeitskurven der Hydrate des Nickelsulfats von B. D. Steele und F. M. G. Johnson (Journ. Chem. Soc. **85**, 113—120. 1904). Die Verff. haben die Löslichkeit der verschiedenen Hydrate von Nickelsulfat zwischen 5 und 99° bestimmt und die Gleichgewichtskurven für $NiSO_4.7H_2O$, $NiSO_4.6H_2O$ (blau quadratisch) und $NiSO_4.6H_2O$ (grün monoklinisch) konstruiert. Ein viertes Hydrat wird aus gesättigten Lösungen bei Temperaturen über 118° niedergeschlagen und das Salz, welches bei 131° sich niederschlägt, besitzt die Formel $NiSO_4.2H_2O$.

Folgende quadruple Punkte sind bestimmt worden: 1. Kryohydratischer Punkt des Heptahydrats (4·15°). 2. Die Umwandlungstemperatur (31·5°): $NiSO_4.7H_2O = NiSO_4.6H_2O$ (blau quadratisch) + gesättigte Lösung. 3. Die Umwandlungstemperatur (53·3°): $NiSO_4.6H_2O$ (blau quadratisch) $= NiSO_4.6H_2O$ (grün monoklinisch). Die Umwandlungstemperatur der Reaktion $NiSO_4.6H_2O = NiSO_4.2H_2O$ + gesättigte Lösung ist noch nicht bestimmt worden. *T. S. Price.*

---

39. Die Messung der relativen Stärken der alkalischen Hydroxyde und des Ammoniaks durch deren Einwirkung auf Cotarnin von J. J. Dobbie, A. Lauder und C. K. Tinkler (Journ. Chem. Soc. **85**, 121—128. 1904). Es ist schon von den Verff. gezeigt worden (Journ. Chem. Soc. **83**, 598. 1903), dass das Cotarnin in wässeriger Lösung die Ammoniumhydroxydkonstitution, dagegen in ätherischer oder chloroformischer Lösung die Carbinolkonstitution besitzt. Die Absorptionsspektra dieser zwei Formen sind sehr verschieden. In wässeriger Lösung ist das Cotarnin ein starker Elektrolyt, da es in Hydroxyl- und Cotarninionen dissociiert ist; wenn man Natriumhydroxyd oder eine andere lösliche Base dieser wässerigen Lösung zufügt, wird die Dissociation zurückgedrängt und das undissociierte Cotarnin wandelt sich teilweise in die Carbinolform um, bis Gleichgewicht erreicht wird. Dadurch wird das Absorptionsspektrum verändert, und deren Veränderung gibt ein Mittel, die Stärke der Base zu messen, da das erreichte Gleichgewicht von dieser Stärke abhängt. Mittels dieser Methode finden die Verff., dass die Hydroxyde von *Li*, *Na* und *K* gleich stark sind; dasselbe gilt für die Hydroxyde von *Ba* und *Ca*, welche aber besonders in konzentrierten Lösungen ein wenig schwächer als die der Alkalimetalle sind. Ammoniak ist viel schwächer als die andern Basen. *T. S. Price.*

---

40. Einfluss von Substitution im Kerne auf die Oxydationsgeschwindigkeit der Seitenkette. I. Oxydation der Mono- und Dichlortoluole von J. B. Cohen und J. Miller (Journ. Chem. Soc. **85**, 174—179. 1904). Je ein

Gramm der verschiedenen Isomeren wurde im geschlossenen Rohr mit verdünnter Salpetersäure bei 140—150° eine Zeitlang, welche nicht zur vollständigen Oxydation reichte, erhitzt. Nach dem Erhitzen wurde die Menge der gebildeten Säure und der nicht umgewandelten Substanz bestimmt. Aus den Versuchsergebnissen sieht man, dass die Monohalogenderivate schneller als die Dihalogenderivate oxydiert werden. Von den drei Monochlortoluolen wird die Paraverbindung am raschesten oxydiert, dagegen die Metaverbindung am langsamsten. Von den Dichlortoluolen werden die 2:4 und 3:4-Verbindungen am schnellsten oxydiert; dann kommen, nach der Reihenfolge geordnet, die 2:4 und 3:4, 2:3, 2:5 und 2:6, 3:5 Isomere.

Die Metaverbindungen haben eine hemmende Wirkung auf die Oxydation, während die Paraderivate einen beschleunigenden Einfluss ausüben; die Orthoverbindungen stehen in einer intermediären Stellung.

Die Verff. sind nicht imstande, eine Erklärung der Versuchsergebnisse zu geben; sterische Hinderung spielt keine Rolle. *T. S. Price.*

---

41. Spaltung der $\alpha\beta$-Dihydroxybuttersäure in ihre optisch-aktive Konstituenten von R. S. Morrell und E. K. Hanson (Journ. Chem. Soc. 85, 197—203. 1904). Die Spaltung der $\alpha\beta$-Dihydroxybuttersäure (β-Methylglycerinsäure) in ihre optisch-aktive Konstituenten ist den Verff. mittels des Chinidinsalzes gelungen. Das Chinidin-*l*-salz ist in Wasser schwer löslich; dadurch kann man es von dem löslichen Isomeren trennen usw. Das spezifische Drehungsvermögen der *l*-$\alpha\beta$-Dihydroxybuttersäure wurde zu $[\alpha]_D^{16^0} = -13{\cdot}51^0$ gefunden. Die Verff. haben nicht die freie *d*-Säure erhalten können, aber die Baryumsalze der beiden Isomeren sind isoliert worden. Die spezifischen Drehungsvermögen dieser beiden Salze waren $[\alpha]_D^{16^0} = -10{\cdot}63^0$ und $[\alpha]_D^{20^0} = +17{\cdot}03^0$. *T. S. Price.*

---

42. Die chemischen Reaktionen des Nickelcarbonyls. Erter Teil: **Reaktionen mit den Halogenen und andern anorganischen Substanzen** von J. Dewar und H. O. Jones (Journ. Chem. Soc. 85, 203—212. 1904). Durch Lösungen von Chlor, Brom, Jod, Cyan und Schwefel in organischen Lösungsmitteln wird das Nickelcarbonyl zersetzt; Kohlenstoffmonoxyd und ein Nickelsalz werden gebildet. Dieses Verhalten im Falle von Jod, Cyan und Schwefel steht nicht in Übereinstimmung mit den thermochemischen Daten, was durch Annahme der Bildung verschiedener Komplexe erklärt wird. In keinem Falle wurde eine Verbindung des Kohlenstoffmonoxyds mit dem Halogen oder anderer Substanz beobachtet, selbst wenn ein grosser Überschuss des letztern vorhanden war. Die Verff. finden, dass die Reaktion zwischen Jod und Nickelcarbonyl in chloroformischer Lösung zweiter Ordnung ist.

Es wurde auch die Einwirkung von Lösungen von JCl, JCl_3 und JCN in Lösung von Kohlenstofftetrachlorid studiert, wie auch die Reaktionen mit HCl, HBr, HJ, H_2S und H_2SO_4. *T. S. Price.*

---

43. Die chemischen Reaktionen des Nickelcarbonyls. Zweiter Teil: **Reaktion mit aromatischen Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Aluminiumchlorid. Synthesen von Aldehyden und Anthracenderivaten** von J. Dewar und

H. O. Jones (Journ. Chem. Soc. 85, 212—222. 1904). Die Verff. finden, dass das Aluminiumchlorid katalytisch auf die Reaktion zwischen Nickelcarbonyl und verschiedenen aromatischen Kohlenwasserstoffen einwirkt. Benzol und Toluol liefern Aldehyde und Anthracenderivate; aus Mesitylen wird nur ein Aldehyd gebildet, da in diesem Falle eine Kondensation des Aldehyds zu Anthracenderivaten nicht möglich ist. Naphtalin gibt kein Aldehyd, sondern einen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{16}H_{12}$. Wenn Aluminiumchlorid nicht zugegen ist, findet keine Reaktion statt. *T. S. Price.*

---

44. Die Konstitution gewisser Silikate von C. Simmonds (Journ. Chem. Soc. **83**, 1449—1469. 1903). Werden die Silikate von Blei, Kupfer, Kobalt und Nickel bis zur Rotglut in einem Wasserstoffstrom erhitzt, so findet Reduktion statt; in der Regel gibt ein Silikat, welches „x“ Atome Blei oder Kupfer enthält, „x“ Atome Sauerstoff ab. Mit wenigen Ausnahmen ist dies immer der Fall, wenn das Oxyd des Metalls bei Rotglut reduzierbar ist. Die bis jetzt getroffenen Ausnahmen sind die natürlichen Silikate Augit, Epidot und Staurolit welche alle Eisenoxyd enthalten; Hypersten, Ilvait und Stilpnomelan, welche auch Eisenoxyd enthalten, zeigen nur eine partielle Reduktion. Die reduzierten Silikate bilden schwarze Pulver, welche, Bleiorthosilikat ausgenommen, kaum eine merkliche Menge des freien Metalls zu enthalten scheinen.

Die gewöhnlich angenommenen Formeln bieten diesen Resultaten keine einfache Erklärung dar. Zum Beispiel, in der gewöhnlichen Formel für Bleimetasilikat, $O:Si\langle{}^{O}_{O}\rangle Pb$, besitzen die zwei mit dem Blei verbundenen Sauerstoffatome ähnliche Stellungen, und doch wird nur ein Atom mittels Wasserstoffs wegreduziert. Der Verf. meint, dass die Formel $\left[>Si\langle {}^{O-Pb}_{O-O} \right]_n$ (mit Pb und O senkrecht verbunden) die Versuchsergebnisse besser darstellt. Er ist zu den folgenden Schlüssen gekommen. 1. Die Siliciumatome sind direkt, und nicht mittels Sauerstoffs, miteinander verbunden. 2. Mit der auf diese Weise gebildeten Kette von Si_n-Atomen ist der Sauerstoff, welcher der Formel $(SiO_2)_n$ entspricht, verbunden, und es entsteht eine Gruppierung wie folgende

```
 /— Si  —  Si —\
|   /\     /\   |
|  O   O  O   O |
 \ |   |  |   | / n/2
```

. 3. Mittels der noch freien Valenzen sind die basischen Oxyde (PbO, CuO, usw.) mit dem Siliciumkomplex verbunden, z. B.

```
   R'— O           O—R''
   |   |           |   |
   O   O   O — O   O   O
    \ /     \ /     \ /
    Si ——— Si ——— Si —
    |
```

. Wahrscheinlich werden die zwei freien Siliciumvalenzen sich miteinander verbinden, um eine geschlossene Kette zu bilden. Von diesen Standpunkten ausgehend, betrachtet der Verf. verschiedene natürliche Silikate. *T. S. Price.*

---

45. Optisch-aktive Stickstoffverbindungen. *d*- und *l*-Phenylbenzylmethyläthylammoniumsalze von H. O. Jones (Journ. Chem. Soc. 85, 223—234.

1904). Der Verf. hat die Spaltung der Phenylbenzylmethyläthylammoniumsalze unternommen, um zu zeigen, dass optische Aktivität in Stickstoffverbindungen unabhängig von der Existenz von gewöhnlichen Isomeren der in Frage stehenden Verbindung ist. Die einzigen bis jetzt bekannten optisch-aktiven Stickstoffverbindungen sind die *d*- und *l*-Phenylbenzylmethylallylammoniumsalze; auch sind diese die einzigen ein asymmetrisches Kohlenstoffatom nicht enthaltenden fünfwertigen Stickstoffverbindungen, welche als bestimmte beständige Isomere existenzfähig sind.

Das Phenylbenzylmethyläthylammoniumjodid wurde nach drei verschiedenen Methoden dargestellt. Die Spaltung gelang mittels *d*- und *l*-kampfersulfosauren Silbers in Lösung von essigsaurem Äthyl und Äthylal bei niedrigern Temperaturen als 40°.

d-Phenylbenzylmethyläthylammonium-*d*-kampfersulfonat hat $[M]_D = +71°$ und das *ll*-Salz hat $[M]_D = -71.2°$ in wässeriger Lösung. *d*- und *l*-Phenylbenzylmethyläthylammoniumjodide wurden wie gewöhnlich durch Zufügung von Jodkalium zu den kampfersulfosauren Salzen erhalten. Der Verfasser hat die Drehungsvermögen dieser Verbindungen nicht genau bestimmen können, weil sie so klein sind; $[M]_D$ ist ungefähr $+30°$, bzw. $-30°$.

Racemisierung findet leicht statt, entweder durch Erhöhung der Temperatur oder durch Lösen in Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur. Es ist bemerkenswert, dass das Ersetzen von dem Allyl- durch das Äthylradikal eine so grosse Erniedrigung des Drehungsvermögen mit sich bringt. *T. S. Price.*

---

46. Eine mikroskopische Methode zur Molekulargewichtsbestimmung von G. Barger (Journ. Chem. Soc. 85, 286—324. 1904). Eine Lösung der Verbindung, deren Molekulargewicht bestimmt werden soll, wird mit Lösungen, welche eine Substanz von bekanntem Molekulargewicht enthalten, in folgender Weise verglichen: Eine Reihe von Tropfen, welche abwechselnd aus zwei Lösungen herausgenommen sind, werden in ein Kapillarröhrchen (Länge 6—8 cm; innerer Durchmesser 1·5 mm) eingeführt. Mittels eines Mikroskops werden die Tropfengrössen von Zeit zu Zeit gemessen. Eine Verschiedenheit der Dampfdrucke der zwei Lösungen bedingt eine Änderung in der Grösse der Tropfen; die Tropfen der Lösung, welche weniger Moleküle als die Vergleichslösung enthalten, werden kleiner, usw. Dadurch, dass man verschiedene Vergleichlösungen benutzt, kann man zwei Grenzen für das unbekannte Molekulargewicht bestimmen.

Der Verf. hat ungefähr 100 Bestimmungen mit verschiedenen Substanzen in elf verschiedenen Lösungsmitteln ausgeführt und findet, dass der Versuchsfehler zwischen 5 und 10% liegt. Lösungsmittel, deren Siedepunkte sehr verschieden sind, wie Äther, Xylol und Petroläther, sind benutzt worden. Das Verhalten der Benzoesäure in Gemischen von Benzol und Äthylalkohol, und der Zimtsäure in Gemischen von Chloroform und Methylalkohol ist auch studiert worden. Die Resultate zeigen, dass ein kleiner Zusatz von Alkohol genügend ist, um diesen Säuren ein normales Molekulargewicht zuzuerteilen. Diese Anwendung der Methode zum Studium der Association in Gemischen von associierenden und nichtassociierenden Lösungsmitteln wird weitergeführt. *T. S. Price.*

---

47. Die Konstitution des Phenolphtaleïns von A. G. Green und A. G. Perkin (Journ. Chem. Soc. 85, 398—403. 1904). Nach dem Befund der Verff. ist es möglich, eine Lösung von Phenolphtaleïn, welche durch Überschuss von Alkalihydroxyd entfärbt ist, durch Titrieren bei niedriger Temperatur mit verdünnter Essigsäure vollständig zu neutralisieren, ohne dass die Farbe zurückkommt. Der neutrale Punkt wird erreicht, sobald die Lösung eine dem sauern Salze $C_6H_4(COOM)C(OH)(C_6H_4OH)_2$ entsprechende Zusammensetzung besitzt, wo M ein einwertiges Metall bedeutet. Beim Kochen der farblosen neutralen Lösung kommt die rote Farbe in voller Intensität zurück, und die Lösung wird alkalisch. Auch beim Stehenlassen oder Erhitzen dieser Lösung wird ein Niederschlag von Phenolphtaleïn gebildet, nachdem man sie sauer gemacht hat; dieser Niederschlag löst sich in wässerigen Alkalien zu einer roten Lösung auf.

Diese Versuchsergebnisse stehen nicht mit der mittels der Dissociationstheorie angegebenen Erklärung in Übereinstimmung. Dagegen gibt die Chinoidtheorie eine einfache Deutung der beobachteten Resultate. Unter Annahme der Laktonstruktur des Phenolphtaleïns wird durch das Alkalihydroxyd zunächst ein phenolisches Wasserstoffatom ersetzt; das gebildete farblose Salz ist unbeständig und wandelt sich in das gefärbte chinoidische Salz, $C_6H_4(COOK)C(C_6H_4OH):C_6H_4:O$ gleich um. In Gegenwart eines Alkaliüberschusses wird von diesem Salz ein Molekül Kaliumhydroxyd addiert, und es entsteht die farblose Verbindung $C_6H_4(COOK)C(OH)(C_6H_4OH)C_6H_4OK$; beim Neutralisieren der Lösung dieser Verbindung wird $C_6H_4(COOK)C(C_6H_4OH)_2OH$, welches auch farblos ist, gebildet. Beim Kochen der Lösung dieses letztern Salzes wird Kaliumhydroxyd frei und das zu derselben Zeit gebildete Lakton $CO\left\langle\begin{matrix} O \\ C_6H_4 \end{matrix}\right\rangle C(C_6H_4OH)_2$, wird durch das freigesetzte Alkali in das gefärbte chinoidische Salz umgewandelt. Eine ähnliche Erklärung gilt im Falle des Quinolphtaleïns, welches ein dem Phenolphtaleïn ähnliches Verhalten seigt. *S. T. Price.*

---

48. Gefrierpunktskurven dynamischer Isomere. Ammoniumrhodanid und Thiocarbamid von A. Findlay (Journ. Chem. Soc. 85, 403—412. 1904). Der Verf. hat das Gleichgewicht bei verschiedenen Temperatureu zwischen den dynamischen Isomeren Ammoniumrhodanid und Thiocarbamid untersucht, um zu ermitteln, was für Verbindungen in der Nähe der Gefrierpunkte existieren können, und um deren Stabilitätsbedingungen (vgl. 47, 246. 1904) festzustellen. Die Gefrierpunktskurve ist von der einfachsten Art und besteht aus zwei bei dem eutektischen Punkt sich schneidenden Zweigen. Der Gefrierpunkt des Ammoniumrhodanids ist 149°; der des Thiocarbamids $> 177°$; es ist nicht möglich, dieselben genau zu bestimmen, da isomerische Umwandlung stattfindet. Der natürliche Gefrierpunkt ist 114—115°, und die beständige Form ist das Ammoniumrhodanid. Der Verf. hat den Fall realisieren können, dass, wenn man mit der weniger beständigen Form anfängt, beim Erhitzen zuerst ein Fallen und nachher ein Steigen der Gefrierpunktes stattfindet. Für Thiocarbamid wurden folgende Gefrierpunkte nacheinander beobachtet: 108, 103, 104, 105·5, 106·5°. Aus der einfachen Form der Gefrierpunktskurve wird der Schluss gezogen, dass keine Verbindungen gebildet werden, welche bei Temperaturen, die auf der Kurve liegen, beständig sind. Diese Folgerung wird durch die Form der Erkaltungskurve unterstützt und

auch durch Analyse der festen Phase. Bei der gegenseitigen Umwandlung der zwei Isomeren findet keine Wärmetönung statt; das Gleichgewicht in der flüssigen Phase ist von der Temperatur unabhängig. Der Verf. schlägt vor, die Stabilitätsgrenzen der dynamischen Isomeren als den natürlichen Gefrierpunkt und den eutektischen Punkt der beständigen, bzw. unbeständigen Verbindung zu definieren.

T. S. Price.

---

49. Die Bildung von Perjodiden in organischen Lösungsmitteln von H. M. Dawson (Journ. Chem. Soc. **85**, 467—476. 1904). Der Verf. hat das Studium der Bildung von Kaliumperjodiden in verschiedenen organischen Lösungsmitteln weiter verfolgt (**45**, 125. 1903). Die flüssigen aromatischen Nitroverbindungen, wie Nitrobenzol, *o*-Nitrotoluol, *m*-Nitrotoluol und *o*-Nitroanisol zeigen zueinander ein ähnliches Verhalten; wenn die Lösungen mit Jod gesättigt sind, geht so viel Jodkalium in Lösung, dass das Enneajodid, KJ_9, gebildet wird. Die Zusammensetzung der in bezug auf Jodkalium gesättigten Lösungen zeigt an, dass bei zunehmenden Konzentrationen die Bildung von Perjodiden von allmählicher zunehmender Komplexität begünstigt wird. Das Verhalten von festen Nitroverbindungen ist auch nach zwei verschiedenen Methoden studiert worden und wurde dem Nitrobenzol ähnlich gefunden. Die Verbindungen waren *o*-Chloronitrobenzol, *o*-Nitronaphtalin, *m*-Dinitrobenzol, 2 : 4-Dinitrotoluol, 2 : 4 : 6-Trinitrotoluol und *p*-Nitrobenzylchlorid.

Andere Lösungsmittel (Nitromethan, Nitropentan, Äthylalkohol, Propionitril, essigsaures Äthyl, Äthylbromid und Isobutylalkohol) sind auch untersucht worden, aber die Versuche sind nur zum Orientieren geeignet und sollen weiter verfolgt werden.

T. S. Price.

---

50. Bestimmung des Hydroperoxyds mittels Kaliumpermanganat in Gegenwart von Kaliumpersulfat von J. A. N. Friend (Journ. Chem. Soc. **85**, 597—602. 1904). Es wurde gefunden, dass die Bestimmung von Hydroperoxyd durch Titrieren mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Kaliumpersulfat nicht genau ist. Die zur Zersetzung des Hydroperoxyds gebrauchte Menge der Permanganatlösung hängt ab: 1. von der Geschwindigkeit des Titrierens, 2. von der Persulfatkonzentration, 3. von dem Volumen der titrierten Lösung, 4. von der Konzentration der Schwefelsäure. Diese Menge ist der Konzentration des Persulfats und dem Volumen der titrierten Lösung umgekehrt proportional, und die theoretische Menge wird bei hohen Konzentrationen ($M/1$) der Schwefelsäure erreicht. Es ist möglich, eine ziemlich genaue Bestimmung auszuführen, wenn man dafür sorgt, dass die Titrationszeit kurz ist und das Volumen klein; dagegen die Schwefelsäurekonzentration ziemlich gross. Der Verf. macht darauf aufmerksam, dass dieser Befund einen Einfluss auf einige Resultate der Arbeiten, welche Persulfate als Gegenstand gehabt haben, haben wird. In dieser Beziehung möchte der Ref. die Arbeit von Price und Denning (**46**, 89. 1903) erwähnen. Es ist wahrscheinlich, dass die Versuchsergebnisse nur von einem konstanten Fehler behaftet sind, weil die Geschwindigkeitskonstanten in den meisten Fällen ganz befriedigend sind. Versuche zur Prüfung dieser Annahme sind schon angestellt worden. Jedenfalls werden die Folgerungen aus den Resultaten nicht beeinträchtigt werden.

T. S. Price.

---

51. Die sauren Ester von methyl-substituierten Bernsteinsäuren von J. J. Sudborough, W. A. Bone und C. H. G. Sprankling (Journ. Chem. Soc. 85, 534—555. 1904). Die sauren Ester von methyl-substitutierten Bernsteinsäuren sind nach folgenden drei verschiedenen Methoden dargestellt worden: 1. Digerieren des Säureanhydrids mit einem kleinen Überschuss von Methylalkohol; 2. partielle Hydrolyse des Dimethylesters mit der berechneten Menge von alkoholischer Kalilauge; 3. partielle Esterifikation der Säure mittels einer verdünnten methylalkoholischen Chlorwasserstofflösung. Die Resultate der Untersuchung dieser Verbindungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Methylsaurer Ester von	Dargestellt aus	Schmelzpunkt	Esterifikationskonstante	Dissociationskonstante	K für die Muttersäure	$\frac{K\text{-Säure}}{K\text{-saurer Ester}}$	„a“ in $aK = K_a + K_b$
Bernsteinsäure	Anhydrid	58°	17·51; 17·02	0·00321	0·00679	2·12	0·94
Methylbernsteinsäure	Anhydrid neutr. Ester Säure	flüssig „ „	6·87; 7·12 6·96 7·16	0·00390 0·00385 0·00380	0·00854	2·20	0·910
cis-s-Dimethylbernsteinsäure	Anhydrid	38°	1·47; 1·37; 1·40	0·00455	0·0124	2·73	0·734
trans-s-Dimethylbernsteinsäure	Anhydrid	49°	0·788; 0·780	0·00605	0·0196	3·07	0·617
as-Dimethylbernsteinsäure	Anhydrid neutr. Ester Säure	52·0° 40·5° 52·0°	0·261; 0·276 1·78; 1·75 0·280	0·00228 0·00256 0·00230	0·00805	3·50 3·15 3·50	0·604
Trimethylbernsteinsäure	Anhydrid neutr. Ester Säure	flüssig „ „	0·085; 0·083 0·128; 0·118 0·086; 0·085	0·00310 0·00266 0·00122	0·0321	10·30 12·00 10·30	0·180
Tetramethylbernsteinsäure	Anhydrid	63°	unmessbar klein	0·00122	0·0330	27·0	0·074

Die Esterifikationskonstanten wurden in methyl-alkoholischer Lösung bei 15° gemessen. Die Bedeutung der Zahlen in der letzten Reihe ist schon von Wegscheider (Monatsh. **16**, 153. 1895; **23**, 346. 1902) angegeben. Wie man sieht, wird das Produkt der Dissociationskonstanten einer unsymmetrischen Dicarbonsäure, welche bei mässigen Verdünnungen nur binär dissociiert, in einen Faktor „a“ gleich der Summe der Konstanten ihrer sauren a- und b-Methylester (K_a, bzw. K_b) gesetzt. (Der Ester mit der geringern Leitfähigkeit ist der a-Ester; der andere ist der b-Ester.)

Aus der Tabelle sieht man, dass die Substitution von nur einem Wasserstoffatom durch Methyl in der Gruppe $H_2 : \overset{|}{C}—COOH$ oder in $H_2 : \overset{|}{C}—COOCH_3$ eine Erhöhung der Dissociationskonstanten mit sich bringt; dagegen, dass die zweifache Substitution von Methyl in diesen Gruppen eine Erniedrigung der Konstante verursacht. Mit Zunahme der Zahl von Methylgruppen zeigen die Esterifikationskonstanten eine Tendenz, abzunehmen. Es scheint kein direkter Zusammenhang zwischen den Esterifikations- und Dissociationskonstanten zu bestehen. Die schon von Walker (Journ. Chem. Soc. **61**, 708. 1892) hervorgehobene Beziehung, dass die Dissociationskonstante einer Dicarbonsäure 2- bis 2·5-mal so gross wie

die Konstante ihres sauren Äthylesters ist, trifft für die Bernsteinsäurereihe nicht zu; das Verhältnis K-Säure / K-saurer Ester nimmt von 2·12 bis 27·0 zu. Der Wert von „a“ in der Wegscheiderschen Gleichung liegt zwischen 0·945 und 0·074.

T. S. Price.

---

52. **Chemische Dynamik der Alkyljodide** von K. A. Burke und F. G. Donnan (Journ. Chem. Soc. 85, 555—589. 1904). Die Reaktionsgeschwindigkeiten bei 24·5° zwischen Silbernitrat und absolut-alkoholischen Lösungen von Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl- und Isoamyljodiden sind von den Verff. gemessen worden. Die erhaltenen Resultate, welche noch nicht einfach erklärt werden können, sind folgende: 1. Bei Konzentrationen zwischen $^1/_{20}$-n. und $^1/_{80}$-n. kann man die Reaktionen zwischen Silbernitrat und einem Alkyljodid durch eine spezielle Geschwindigkeitsgleichung der zweiten Ordnung ausdrücken; in dieser Gleichung ist der Geschwindigkeitskoeffizient eine Funktion der ursprünglichen Konzentration der reagierenden Komponenten. 2. In Lösungen, welche die Reagenzien in äquivalenten Mengen enthalten, nimmt der Geschwindigkeitskoeffizient (k) mit der anfänglichen molekularen Konzentration (c) zu; der Zusammenhang zwischen k und c ist durch $k = Kc^{0\cdot53}$ gegeben, wo K von der Konzentration unabhängig ist. 3. Diese Veränderung von k hängt hauptsächlich von dem Silbernitrat ab. In Lösungen, welche dieselbe ($^1/_{40}$-n.) anfängliche Konzentration des Äthyljodids und verschiedene ($^1/_{20}$-n. — $^1/_{80}$-n.) anfänglicche Konzentrationen (c) des Silbernitrats enthalten, ist der Zusammenhang zwischen c und k mittels der Gleichung $k = Kc^{2/3}$ ausgedrückt. In Lösungen, welche dieselbe anfängliche Silbernitratkonzentration und verschiedene anfängliche Konzentrationen des Äthyljodids besitzen, nimmt der Wert von k mit Zunahme der Äthyljodidkonzentration ab, aber im Vergleich mit der durch das Silbernitrat bedingten Zunahme ist diese Abnahme klein. 4. Es ist den Verff. nicht möglich gewesen, eine Erklärung dieser Veränderung von k zu geben. Insbesondere bietet die Annahme, dass die Silberionen die Geschwindigkeit der Reaktion regeln, keine einfache Erklärung. 5. Ähnliche Anomalien sind von Hecht, Conrad und Brückner (5, 289. 1890) im Falle der Ätherbildung aus Natriumalkyloxyd und Alkyljodid in alkoholischer Lösung beobachtet worden, aber die von Steger (Rec. trav. chim. 18, 13. 1899) gegebene Erklärung, welche von Annahmen über die Dissociation des Natriumalkyloxyds in alkoholischer Lösung abhängig ist, scheint nicht stichhaltig zu sein, wenn man Gebrauch von dem Massenwirkungsgesetz macht. 6. Die Theorie der „alkylen“ und „alkyliden“ Dissociation der Alkyljodide, welche von Nef formuliert worden ist, gibt keine befriedigende Erklärung der beobachteten Resultate. 7. Die Salpetersäure ist die einzige während der Reaktion gebildete Säure; Essigsäure war nicht nachweisbar. Äther und Alkylnitrat sind auch Reaktionsprodukte. 8. Die Reaktionsgeschwindigkeit in $^1/_{40}$-n. äquivalenten Lösungen, mit Isopropyljodid ist die grösste; dann kommen nach der Reihe geordnet, Äthyl-, n-Propyl-, Methyl-, n-Butyl-, Isoamyl- und Isobutyljodide. Diese Ordnungsreihe entspricht, mit Ausnahme des Methyljodids, der Entstehungsgeschwindigkeit von freiem Jod, wenn alkoholische Lösungen dieser Jodide der Einwirkung von Luft und Licht ausgesetzt werden; in diesem Falle steht das Methyljodid zwischen Isopropyljodid und Äthyljodid. 9. Diese Ordnungsreihe ist nicht dieselbe, welche bei andern Reaktionen, worin Alkyljodide teilnehmen, beobachtet worden ist. Es ist also nicht möglich, die Reaktivität der Alkyljodide von einer allgemeinen Ursache

(wie Dissociation, gleichgültig ob „alkylidene", „alkylene" oder „elektrolytische") abhängig zu machen. 10. In bezug auf die Endprodukte, und nicht auf die Kinetik der Reaktion, kann die Entstehung von Äther und Salpetersäure sowohl durch Ionenreaktionen, wie durch die Nefsche Hypothese erklärt werden. 11. Die Reaktionsgeschwindigkeit in methylalkoholischer Lösung ist ungefähr zweimal so gross wie in äthylalkoholischer Lösung. 12. Durch die Gegenwart von 10% Wasser wird die Reaktionsgeschwindigkeit ein wenig erhöht. Verdünnung des Reaktionsgemisches mit Benzol erniedrigt die Geschwindigkeit. *T. S. Price.*

---

53. Die Bildungswärme des Berylliumchlorids von J. H. Pollok (Journ. Chem. Soc. 85, 603—611. 1904). Der Verf. hat folgende thermochemische Zahlen bekommen:

Bildungswärme des Berylliumchlorids in wässeriger Lösung	199·5 grosse Kal.
Lösungswärme in Wasser des anhydrischen Berylliumchlorids	44·5 grosse Kal.
Lösungswärme in Alkohol des anhydrischen Berylliumchlorids	37·4 grosse Kal.
Bildungswärme des trockenen anhydrischen Berylliumchlorids	155·0 grosse Kal.
Lösungswärme in Wasser des kristallisierten Berylliumsulfats $BeSO_4.4H_2O$	0·85 grosse Kal.

Beim Atmosphärendruck sublimiert das Berylliummetall, ohne zu schmelzen. *T. S. Price.*

---

54. Reduzierte Silikate von C. Simmonds (Journ. Chem. Soc. 85, 681—685. 1904). In dieser Mitteilung beschreibt der Verf. die Reduktionsprodukte verschiedener Silikate von Blei, Kupfer, Eisen, Kobalt und Nickel, die er früher (vgl. früheres Ref.) bekommen hat. Man kann die Bleisilikate in zwei verschiedene Gruppen teilen: 1. Das Reduktionsprodukt ist eine Verbindung von Blei und Silicium und enthält kein freies metallisches Blei. Für solche reduzierte Silikate schlägt der Verf. den Namen „Silicite" vor. Zu dieser Gruppe gehören die Silikate, in welchen die Zahl der Moleküle des basischen Oxyds nicht grösser als die Zahl der Moleküle des sauern Oxyds ist, z. B. $PbO.SiO_2$, $2PbO_2.SiO_2$ usw. 2. Das Reduktionsprodukt ist ein Gemisch von Silicit und metallischem Blei. In den zu dieser Gruppe gehörenden Silikaten ist die Molekülzahl des basischen Oxyds grösser als die des sauern Oxyds, z. B. $3PbO.2SiO_2$. Diese Einteilung steht im Einklang mit der schon von dem Verf. vorgeschlagenen Theorie der Konstitution der Silikate, wie von den folgenden Gleichungen gezeigt wird:

$$\left\{ Si \begin{matrix} \diagup O - Pb \\ \quad\quad | \\ \diagdown O - O \end{matrix} \right\}_n \rightarrow \left(Si \begin{matrix} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{matrix} Pb \right)_n + nO$$

Metasilikat

$$\left(Si \begin{matrix} \diagup O - Pb - O \\ \quad\quad\quad\quad | \\ \diagdown O - O - Pb \end{matrix} \right)_n \rightarrow \left(Si \begin{matrix} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{matrix} Pb \right)_n + 2nO + nPb.$$

Orthosilikat

Die reduzierten Silikate sind widerstandsfähiger als die ursprünglichen Silikate. Von den gewöhnlichen Säuren und Oxydationsmitteln werden dieselben nicht angegriffen; dagegen werden sie durch Fluorwasserstoffsäure, oder beim Schmelzen mit Alkalicarbonaten, zersetzt. Das Schwarzwerden von Bleiglas in

der reduzierenden Flamme wird durch Bildung eines Silicits bedingt; metallisches Blei wird nicht gebildet.

Ähnliche Resultate sind mit den Silikaten von Kupfer, Eisen, Nickel und Kobalt erhalten worden. *T. S. Price.*

---

55. Die langsame Verbrennung des Äthans von W. A. Bone und W. E. Stockings (Journ. Chem. Soc. 85, 693—727. 1904). Von den Verff. sind studiert worden: a. Die Reaktion zwischen Äthan und Sauerstoff bei 250—400° und Drucken von 1·75—2·33 Atmosphären; das Reaktionsgemisch kam in Kugeln von Borosilikatglas zur Untersuchung. b. Die Oxydation des Äthans in Kontakt mit einer porösen Porzellanoberfläche bei 400—500° und unter vermindertem Druck; diese wurde in dem schon von den Verff. beschriebenen Apparat (48, 116. 1904) ausgeführt. c. Die langsame Verbrennung von Äthylalkohol und von Acetaldehyd. Die Hauptergebnisse sind folgende: 1. Unter ähnlichen Bedingungen ist die Oxydationsgeschwindigkeit des Äthans bei allen Temperaturen grösser als die des Methans. Die Verbrennung findet bei Temperaturen statt, welche niedriger sind als die zur Bildung merklicher Mengen von Wasserdampf aus Knallgas erforderlichen. Die zur Reaktion geeignetsten Verhältnisse von Äthan und Sauerstoff sind äquimolekulare (1 : 1), obwohl die Reaktionsgeschwindigkeit beinahe eben so gross ist, wenn das Verhältnis 2 : 1 ist. 2. Wenn die Sauerstoffmenge zur vollständigen Oxydation des Äthans zu CO und H_2O nicht genügend ist, findet keine vorzugsweise Verbrennung entweder des Wasserstoffs oder des Kohlenstoffs statt. 3. Die Verbrennung schreitet in mehrern Stufen fort. Folgende Stufen sind unterschieden worden: 1. Primäre Bildung von Acetaldehyd und Wasserdampf, nach der Gleichung:

$$\begin{array}{c} H \\ \cdot \\ H\cdot C\cdot H \\ \cdot \\ H\cdot C\cdot H \\ \cdot \\ H \end{array} + \begin{array}{c} O \\ \because \\ O \end{array} = \left[\begin{array}{c} OH \\ \cdot \\ H\cdot C\cdot OH \\ \cdot \\ H\cdot C\cdot H \\ \cdot \\ H \end{array}\right] = \begin{array}{c} H\cdot C\cdot O \\ \cdot \\ H\cdot C\cdot H \\ \cdot \\ H \end{array} + H\cdot O\cdot H\,.$$

2. Noch weitere Oxydation des Acetaldehyds zu Formaldehyd und Wasserdampf:

$$\begin{array}{c} O:C\cdot H \\ \cdot \\ H\cdot C\cdot H \\ \cdot \\ H \end{array} + \begin{array}{c} O \\ \because \\ O \end{array} = \left[\begin{array}{c} O:C\cdot OH \\ \cdot \\ H\cdot C\cdot OH \\ \cdot \\ H \end{array}\right] = \begin{array}{c} O:C \\ \cdot \\ H\cdot C:O \\ \cdot \\ H \end{array} \begin{array}{c} \vdots\; O\cdot H \\ \\ \vdots\; H \\ \\ \vdots \end{array}$$

3. Schliesslich Oxydation des Formaldehyds zu CO, CO_2 und H_2O. Dies wird am besten durch zwei gleichzeitig verlaufende Reaktionen dargestellt:

$$\text{a.}\quad O:\overset{\displaystyle H}{\dot{C}}\cdot H + \overset{\displaystyle O}{\ddot{O}} = \left[\begin{array}{c} OH \\ \cdot \\ O:C\cdot OH \end{array}\right] = O:C:O + H\cdot O\cdot H\,.$$

$$\text{b.}\quad O:\overset{\displaystyle H}{\dot{C}}\cdot H + O:O + H\cdot\overset{\displaystyle H}{\dot{C}}:O = 2\left[\begin{array}{c} H \\ \cdot \\ O:C\cdot OH \end{array}\right] = 2\,CO + 2\,H_2O\,.$$

dabei wurden Anzeichen für die Zwischenbildung von Ameisensäure erhalten. Diese dritte Stufe geht langsamer als die beiden andern vor sich, folglich kommen Aldehyddämpfe in grossen Mengen während des Versuchs oft vor. 4. Die Verbrennung des Kohlenwasserstoffs wird manchmal von den folgenden Seitenreaktionen begleitet: I. Entweder Wasserstoff oder Methan, oder beide, können durch eine von der Wärme hervorgebrachte Zersetzung des Formaldehyd-, bzw. Acetaldehyddampfes entstehen, ohne dass Kohlenstoff freigesetzt wird. Acetaldehyd gibt Methan



und Kohlenstoffmonoxyd, und Formaldehyd gibt Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxyd. II. Kleine Mengen von Äthylen und Wasserstoff können auch durch thermische Zersetzung des Äthans entstehen. III. Unter der Entzündungstemperatur wird Kohlenstoff nicht gebildet. Manchmal steigt die Temperatur durch die während der Reaktion entwickelte Wärme so hoch, dass Explosion stattfindet; dadurch findet Zersetzung des Kohlenwasserstoffs und wahrscheinlich auch des Aldehyddampfes unter Abscheidung von Kohlenstoff und Wasserstoff und Bildung von etwas Acetylen und Äthylen statt. 5. Die Verff. haben nicht zeigen können, dass Äthylalkohol als primäres (48, 117. 1904) Oxydationsprodukt entsteht; dessen Abwesenheit kann dadurch erklärt werden, dass seine Oxydationsgeschwindigkeit viel grösser als die des Äthans ist. Bone und Drugman (Proc. Chem. Soc. **20**, 127. 1904) haben aber neulich gefunden, dass Äthylalkohol ein Oxydationsprodukt der Reaktion zwischen Äthan und Ozon ist. 6. Versuche über die Verbrennung von Äthylalkohol und Acetaldehyd bestätigen den oben gegebenen Mechanismus der Oxydation des Äthans. *T. S. Price.*

Bücherschau.

Die elektrochemische Reduktion der Nitroderivate organischer Verbindungen in experimenteller und theoretischer Beziehung von J. Möller. 113 S. Halle a./S., W. Knapp 1904. Preis M. 4.—.

Dies Buch gehört zu den in unserer Wissenschaft bereits sehr zahlreichen und sehr nützlichen Monographien, die einen besondern Gegenstand, der durch sein theoretisches wie praktisches Interesse hervortritt, unter möglichst vollständiger Angabe der zugehörigen Literatur und ohne besonderes Hervortreten eigener Leistungen des Verfassers behandeln. Der letztere Umstand ist im vorliegenden Falle um so mehr gerechtfertigt, als das Problem trotz der vielen darauf gewendeten Arbeit gerade nach der theoretischen Seite hin noch mancher wesentlichen Aufklärung bedarf. Zu der endlichen Erreichung dieses Zieles wird das Büchlein nicht unerheblich beitragen, wie dies jede übersichtliche und sachgemässe derartige Zusammenstellung tut. *W. O.*

A Laboratory Manual in Organic Chemistry for Beginners by A. F. Hollemann, transl. by A. J. Walker. 78 S. New-York, J. Wiley & Sons 1904.

Dies ist ein überaus nützliches Buch, welches einfache, schnell auszuführende Versuche enthält, durch die sich der werdende Chemiker überzeugen kann, dass organische Substanzen nicht nur in Präparatenflaschen zum Herumzeigen in der Vorlesung vorkommen, die als (fast entbehrliche) Illustrationen zu ihren Formeln dienen, an denen Interesse und Kenntnisse in erster Linie haften, sondern, dass sie wirkliche Stoffe mit bestimmten Reaktionen, ähnlich den anorganischen sind. Wie notwendig eine solche Hinweisung auf das Konkrete der organischen Chemie ist, weiss jeder Universitätslehrer, der etwa die Mediziner im Physikum zu prüfen hat. Welche Leichtigkeit, beliebig viele Formeln hergesagt zu bekommen, und welche Schwierigkeit, Reaktionen und Umwandlungen zu erfahren, findet er da vor!

Aus der Vorrede erfahren wir, dass an den Niederländischen Universitäten, auf Anregung hauptsächlich von Franchimont, ein praktischer Kursus in organischer Chemie, entsprechend dem Inhalte des Büchleins, eingeführt worden ist. Unsern Chemielehrern in Deutschland sei diese Tatsache zu ernstlichem Nachdenken empfohlen. Die erforderliche Zeit wird sich bei der Neuordnung der Studienpläne beschaffen lassen.

Dass der Verf., dessen Lehrgeschick durch seine vorzüglichen Unterrichtswerke weithin bekannt ist, auch die vorliegende Aufgabe in geschicktester und zuverlässigster Weise gelöst hat, braucht nicht erst besonders hervorgehoben zu werden. Hoffentlich ist eine deutsche Ausgabe bereits irgendwo in Arbeit.

W. O.

Die Farbenphotographie von E. König (Photogr. Bibliothek, Bd. 19). 88 S. Berlin, G. Schmidt 1904. Preis M. 2.50.

Der Verf. hat sich besonders vorgesetzt, das Dreifarbenverfahren auf Grund eigener Erfahrungen derart zu beschreiben, dass der Liebhaber oder Wissenschaftler in den Stand gesetzt wird, es selbst auszuführen. Das Büchlein enthält daher eine grosse Anzahl selbsterprobter Rezepte, bei denen allerdings die von den Höchster Farbwerken in den Handel gebrachten Materialien in erster Linie berücksichtigt werden. *W. O.*

Dreifarbenphotographie nach der Natur nach den am photochemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin angewendeten Methoden von A. Miethe (Encycl. der Photogr. Heft 50). 80 S. Halle a./S., W. Knapp 1904. Preis M. 2.50.

Die grossen Fortschritte, welche das Dreifarbenverfahren dem Verf. verdankt, sind wohlbekannt. So werden denn die authentischen Mitteilungen über die von ihm angewendeten Methoden bei allen Beteiligten das lebhafteste Interesse erregen. Die beigelegte Probe, Morgenstimmung im Hochgebirge, gibt auch dem Maler mancherlei zu denken, wenn auch nicht verkannt werden darf, dass dem Verfahren in bezug auf die schliesslich erzielten Farbwerte noch mancherlei Zufall und Willkür anhaftet. *W. O.*

Die elektrochemische Industrie Deutschlands von P. Ferchland (Monogr. über angew. Elektrochemie XII). 64 S. Halle a./S., W. Knapp 1904. Preis M. 2.50.

In der Vorrede betont der Verf. die sehr grossen Schwierigkeiten, zuverlässige Auskünfte auf diesem Gebiete schärfster Konkurrenz zu erlangen, und bringt auch im Texte überall, wo es sich als erforderlich erweist, die unbestimmte Beschaffenheit der zugänglichen Nachrichten zur Geltung. Bei alledem ist es doch ein hocherfreuliches Bild von der Energie der deutschen Technik, das sich hier entfaltet. Überaus lehrreich ist der ganz gewaltige Unterschied zwischen dem Laboratoriumsexperiment und dem im Grossbetriebe möglichen Verfahren. Auf hundert gelungene Laboratoriumsmethoden kommt höchstens eine für den Grossbetrieb geeignete. Hier liegen Entwicklungsstufen vor, deren Zurücklegung heute noch fast nur den mit nahezu unbegrenzten Mitteln arbeitenden grossen chemischen Fabriken möglich ist. Und doch sollte es auch möglich sein, auch

diese Dinge wissenschaftlich allgemein zu fassen und somit der Erlernung zugänglich zu machen!

Als Ergänzung der Vorlesung über Elektrochemie wird auch der Lehrer die in dem vorliegenden Werke enthaltenen Nachrichten mit Nutzen lesen und mit Vorteil verwenden. *W. O.*

Laboratory Exercises in Physical Chemistry by F. H. Getman. VIII + 248 S. New-York, Wiley & Sons 1904. Preis 2 d.

Das Büchlein stellt einen Auszug aus bekannten Vorlagen dar und ist zum Nutzen des Studenten verfasst, dem man die Benutzung jener Werke nicht zumuten will. Was der Student hierbei gewinnen soll, ist nicht erfindlich, wenn man die Ersparnis einer geringfügigen Summe, um welche jene Werke vielleicht teurer sind, nicht in Anrechnung bringt. Denn dass man ihm die Wahl zwischen mehrern möglichen Methoden erspart, kann ihn offenbar nicht klüger machen, sondern ihn nur an das mechanische Ausführen eines Rezepts gewöhnen. Daran aber gewöhnt er sich nur zu leicht von selbst, so dass ein erfahrener Erzieher nichts dazu tun wird, eine solche Geistesrichtung zu befördern.

Im übrigen lässt das Büchlein erkennen, dass sich der Verf. wohl mit der vorhandenen Literatur vertraut gemacht hat. Eine sehr weitreichende experimentelle Erfahrung in dem behandelten Gebiete scheint er allerdings nicht zu haben, sonst würde er nicht S. 38 die Methode von Coulomb empfehlen, die, abgesehen von ihrer Unhandlichkeit, bei Flüssigkeiten mit starker innerer Reibung (für die sie ganz besonders empfohlen wird) bis über 50 % Fehler gibt. Auch ist das S. 185 abgebildete Kapillarelektrometer längst durch bessere Formen überholt; der Ref. hält sich zu diesem Urteil für berechtigt, da sowohl die beanstandete Form, wie die bessern von ihm herrühren. *W. O.*

Unsere heutige Weltanschauung von A. J. Balfour, Ministerpräsident. Autorisierte Übersetzung von Dr. M. Ernst. 36 S. Leipzig, J. A. Barth. Preis M. 1.—.

Die vorliegende Rede ist in englischer Sprache auf der diesjährigen Versammlung der British Association gehalten worden und hat wegen der hohen Stellung ihres Verfassers ein um so grösseres dankbares Aufsehen in England erregt, als die Berücksichtigung der Wissenschaft in den „massgebenden" Kreisen dieses Landes bisher sehr viel, ja fast alles zu wünschen übrig gelassen hat.

Was den Inhalt anlangt, so gibt er zwar von einer sehr beachtenswerten Kenntnis des Verf. bezüglich der neuesten Beiträge englischer Forscher zur Physik Kunde, enthält aber im übrigen im wesentlichen die Anschauungen eines hochgebildeten Dilettanten. „Der Physiker muss nach weit Grösserem streben, als nur nach der Erforschung desjenigen, was man ... als das Nacheinander und Nebeneinander der Naturphänomene bezeichnet. Er will tiefer dringen und sich nicht mit den Gesetzen begnügen, welche etwaige Gegenstände der Erfahrung verknüpfen. Sein Arbeitsziel muss die Erkenntnis des wahren Wesens der Dinge sein; das wahre Wesen der Dinge, mag dieses unmittelbar in die Erkenntnissphäre unserer Sinnesorgane fallen oder nicht, das wahre Wesen der Dinge, das jedenfalls unabhängig von unsern Sinnesorganen besteht.... Dass ein derartiges wahres Wesen

der Dinge besteht, mögen Philosophen es auch in Zweifel gestellt haben, ist ein unerschütterliches Dogma der Wissenschaft. Denn gelänge es jener kritischen Forschung, den Glauben daran mit wuchtigen Hieben zu zerstören, so wäre dies auch gleichbedeutend mit dem Ende aller exakten Wissenschaften, oder mindestens dessen, was die Vertreter derselben gewöhnlich darunter verstehen.“ Man beachte die Schlusswendung, in welcher halb unbewusst die Erkenntnis auftaucht, dass es sich weniger um ein Ende, als um den Anfang einer Wissenschaft handelt, die den Namen exakt besser verdient, als die bisherige hypothetische.

So bewegt sich der ganze Gedankengang, den der Verf. mit bewährter Geschicklichkeit und Klarheit vorträgt, auf dem dogmatischen Boden der mechanischen, bzw. elektrodynamischen „Erklärung“ aller Erscheinungen der „Materie“ und endet, wie dies auch nicht anders sein kann, mit der Erkenntnis, dass auf solchen Wegen eine Erklärung der psychischen Erscheinungen nicht zu finden ist. Insofern darf man die Untersuchung als einen wertvollen, wenn auch unbewussten Beitrag zur Energetik begrüssen.

Leider ist die Übersetzung recht mangelhaft. Der Übersetzer verfügt anscheinend über gar keine Fach- und Sachkenntnis; seine kurzen Charakteristiken der angeführten Gelehrten sind verzweifelt naiv, statt Thomson schreibt er wiederholt Thompson, und wenn er „dissipation of energy“ mit „Verflüchtigung der Energie“ übersetzt, wie er es regelmässig tut, so muss der Leser bereits eine genügende Kenntnis des Englischen besitzen, wenn er überhaupt verstehen will, was gemeint ist. Mindestens eine Korrektur hätte die Verlagshandlung von einem Fachphysiker lesen lassen sollen. *W. O.*

Nachschrift. Soeben geht dem Berichterstatter die zweite Auflage zu, in welcher die gerügten sprachlichen Anstände beseitigt sind.

Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften. Kurzgefasstes Lehrbuch der Differential- und Integralrechnung mit besonderer Berücksichtigung der Chemie von W. Nernst und A. Schönflies. Vierte, verbesserte Auflage. XII + 370 S. München und Berlin, R. Oldenbourg 1904. Preis M. 11.—.

Die regelmässig aufeinander folgenden Auflagen dieses nützlichen Werkes bezeugen, wie sehr es den Wünschen und Zwecken der heranwachsenden Chemikergeneration entspricht, und nicht weniger, dass auch andere Naturforscher, wie Biologen und Mediziner, sich diese gute Gelegenheit, in die Geheimnisse der höhern Mathematik einzudringen, gern zu Nutze machen. So darf der Berichterstatter dieses sein Patenkind von neuem hinausziehen lassen mit dem Bewusstsein, dass es seiner Unterstützung längst nicht mehr bedarf. *W. O.*

Über den Zusammenhang zwischen Farbe und chemischer Konstitution bei chemischen Verbindungen von H. Kauffmann (Samml. chem. u. chem.-techn. Vortr. IX, 8). 52 S. Stuttgart, F. Enke 1904. Preis M. 1.20.

Trotz der ungewöhnlich grossen praktischen Wichtigkeit der Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution ist noch nicht eben viel allgemein Wissenschaftliches über diese Frage ausgemacht worden. Die Technik hat eine grosse Anzahl chemischer Familien zur Verfügung, innerhalb deren unzählige Einzelabkömmlinge

möglich sind, und verfolgt solche Zweige derselben, in denen erfahrungsgemäss sich zahlreiche brauchbare Abkömmlinge antreffen lassen; im übrigen ist hier das Feld für den chemischen Takt oder Instinkt, der häufig bis zu einem höchst bemerkenswerten Grade entwickelt werden kann.

Der Verf. hat sich bekanntlich bemüht, ausser den wohlbekannten Absorptionserscheinungen im sichtbaren Spektrum noch andere optische Eigentümlichkeiten der organischen Verbindungen zu untersuchen und nach ihren Gesetzmässigkeiten zu ordnen. So durfte man von vornherein erwarten, dass er sein Thema von einem möglichst allgemeinen Standpunkte auffassen würde, und diese Erwartung findet sich auch erfüllt. Allerdings ist das Ergebnis, dass sich wirklich Allgemeines nicht wohl sagen lässt, da alle versuchten Regeln Ausnahmen zeigen. Insbesondere erscheinen die Begriffe Chromophor, Chromogen und dergl. von recht zweifelhaftem Werte; diese Begriffsbildungen beruhen auf der latenten Annahme einigermassen additiver Wirkungen der Gruppen, während gerade die singuläre, seien folgende konstitutive Beeinflussung hier am ausgeprägtesten ist. *W. O.*

Oeuvres scientifique de L. Lorenz. Revues et annotées par H. Valentiner. Publiées aux frais de la fondation Carlsberg. Tome II, 2. Fasc. XXII + 317—583. Kopenhagen, Lehmann & Stage 1904.

Die frühern Bände dieser wertvollen Veröffentlichung sind seinerzeit (**22**, 288; **25**, 759ff.) angezeigt worden. Mit der vorliegenden Lieferung ist das Werk abgeschlossen; demgemäss befindet sich ein Bildnis und eine persönliche wie wissenschaftliche biographische Schilderung von L. Lorenz angefügt. Aus dieser kurze Nachrichten übernommen.

Ludwig Valentin Lorenz wurde am 18. Januar 1829 zu Helsingör geboren. Sein Vater stammte aus Stralsund und hatte sich mit der Tochter eines Bäckers in Helsingör verheiratet, dessen Nachfolger im Berufe er wurde. Im Jahre 1835 liess sich Lorenz der Vater als Kaufmann in Maribo, einer kleinen Stadt der Insel Laaland nieder. Deshalb erhielt L. V. Lorenz seinen ersten Unterricht in Nykjöbing, einer Stadt in der Nähe von Maribo. Schon sehr früh zeigte der Knabe eine ungewöhnliche Neigung für die Mathematik. Vater Lorenz interessierte sich gleichfalls in hohem Grade für Mathematik und Mechanik und hat seinen Sohn ziemlich weitgehend in diese Wissenschaften eingeführt, die dieser dann mit eigenen Kräften weiter verfolgte. So hat seine Erziehung ebenso wie seine persönliche Anlage ihn zu einem Autodidakten gemacht; er sagte selbst, dass er die schlechte Gewohnheit angenommen hatte, die Lösungen seiner Probleme selbst aufzusuchen, ohne sich darum zu bekümmern, ob andere sie schon lange vor ihm gefunden hatten. Dies ist ein ziemlich langsames Verfahren zu studieren, und obwohl er seine mathematischen Gaben bereits sehr früh entwickelt hatte, blieb er doch in den andern Zweigen seiner Erziehung arg zurück. Auch ist es verständlich, dass er aus dem Mathematikunterricht in der Schule keinen besondern Nutzen ziehen konnte. Er hat später selbst gesagt, dass dieser Unterricht ihm keinerlei Vorteil gebracht habe; wohl aber habe er während seiner Schulzeit reichliche Musse und Zeit gehabt, um allerlei Dinge zu lesen, die nicht zum Schulpensum gehörten. Nach Ablegung des Studentenexamens im Jahre 1849 trat er in das Polytechnikum zu Kopenhagen ein, um Ingenieur zu werden; doch fühlte er sich von der Weise abgestossen, in welcher der damalige Professor der

Mathematik Ramus die höhere Mathematik vortrug. Deshalb ging er zum Studium der Chemie über; doch betrieb er die Mehrzahl seiner Studien ohne die Hilfe der Professoren, hörte nur wenige Vorlesungen, ergab sich aber dem Nachdenken über physikalische Probleme, insbesondere über die Natur der Wärme.

So erhielt er bei seinem Examen nur eine sehr mittelmässige Note. Hernach wurde er Hauslehrer beim Grafen Moltke Huidtfeldt, worauf er seinen Lebensunterhalt durch Stundengeben an mehrern Schulen Kopenhagens erwarb. Vom September 1858 bis Juli 1859 hielt sich Lorenz auf Staatskosten in Paris auf, wo er die Vorlesungen von Regnault, Becquerel Vater und Sohn, Despretz, Desains, Bertrand und Lamé hörte. Von 1866 bis 1887 war er Professor am Seminar zu Blaagaard und gleichzeitig Physikprofessor an der höhern Königlichen Militärakademie, der später sogenannten Offiziersschule. Dieser letztern Tätigkeit gab er sich mit besonderer Vorliebe hin und erwarb sich in ihr in hohem Masse die Hochachtung seiner Kollegen und Schüler, obwohl er in seinen Vorlesungen sehr grosse Ansprüche an letztere stellte. Im Jahre 1887 bot ihm die Leitung des Carlsberg-Fonds die Stellung eines freien Forschers an, die er bereitwillig annahm. Seit dieser Zeit konnte er das tun, was lange Zeit sein Wunsch gewesen war: seine ganze Zeit wissenschaftlichen Untersuchungen widmen. Leider behielt er nur wenig Zeit für seine Arbeiten übrig. Am 9. Juni machte ein Herzschlag, die Folge einer langwierigen Krankheit, seinem Leben ein Ende. Lorenz hatte sich am 12. August 1862 mit Agathe Fogtmann verheiratet. 1876 wurde er zum Honorarprofessor und 1887 bei seinem Abschiede von der Offiziersschule zum Staatsrat ernannt. Seit 1866 war er Mitglied der Königlichen Akademie der Wissenschaften zu Kopenhagen, und 1887 erhielt er den Grad eines Ehrendoktors der Philosophie seitens der Universität Upsala. *W. O.*

Lehrbuch der physikalischen Chemie für technische Chemiker und zum Gebrauche an technischen Hochschulen und Bergakademien von H. v. Jüptner. II. Teil: Chemisches Gleichgewicht und Reaktionsgeschwindigkeit. Erste Hälfte: Homogene Systeme. 162 S. Leipzig und Wien, F. Deuticke 1904. Preis M. 3.50.

Über den ersten Teil dieses Werkes ist bereits (48, 511) berichtet worden. Es liegt nunmehr die erste Lieferung des zweiten Teils vor, nach dessen Vollendung auf das Ganze zurückzukommen sein wird. *W. O.*

Die Begründung der Lehre von Magnetismus und Elektrizität durch Dr. William Gilbert. Eine Säkularschrift von F. M. Feldhaus. 35 S. Heidelberg, C. Winters Universitätsbuchhandlung 1904. Preis M. —.80.

Das Schriftchen enthält ausser einigen biographischen Daten über Gilbert und seine Familie den Abdruck der Titelblätter der vier vorhandenen Ausgaben des Buches „De magnete“ und eine kurze Inhaltsübersicht derselben. In einem Nachwort ereifert sich der Verf. heftig über den Mangel an geschichtlichem Sinn bei den Ingenieuren und hält ihnen eine derbe Strafrede darüber, dass sie kein Latein und Griechisch lernen und über die ältere Geschichte der Technik keine archivalischen Spezialstudien treiben wollen. Er schliesst mit Vorschlägen zur Bildung einer Zentralstelle für Geschichte der Technik, die durch die inzwischen erfolgte Gründung des Münchener Museums für Meisterwerke der Wissenschaft und Technik erfüllt, ja überholt sind.

Der Berichterstatter glaubt wiederholt seine Überzeugung von der Bedeutung der Geschichte für die Wissenschaft und somit auch für die Technik nicht nur ausgesprochen, sondern auch praktisch betätigt zu haben. Darum nimmt er das Recht in Anspruch, wiederholt seine Stimme dagegen zu erheben, dass gewisse Auswüchse, die der gegenwärtigen allgemeingeschichtlichen Forschung von früher her noch anhaften, auch in die neue Arbeit hinüberwuchern. Zu diesen Auswüchsen rechnet er Untersuchungen über unwesentliche Einzelheiten, an deren Entscheidung für die innere Gedankenbewegung in der vorliegenden Entwicklung nichts liegt. Wenn wir (S. 33) noch immer nicht wissen, ob Papin 1707 einen Dampfschiffversuch gemacht hat oder nicht, so ist diese Tatsache unseres Nichtwissens bereits ein Beweis, dass nach dem Mass der gegenwärtigen Sachlage an dieser Kenntnis nicht viel liegt, denn jener Versuch hat, wenn er stattgefunden haben sollte, keine weitern Folgen gehabt. Der archivalischen Einzelforschung soll alle Anerkennung werden, die sie beanspruchen kann, aber sie soll nicht aufs Geratewohl Bedeutendes und Unbedeutendes zutage fördern, sondern sie soll sich durch bestimmte Aufgaben führen lassen. *W. O.*

Sammlung Göschen. Metalloide und Metalle von O. Schmidt. — **Chemie der Kohlenstoffverbindungen** von H. Bauer. 4 Bde. — **Massanalyse** von O. Röhm. — **Anorganische chemische Industrie** von G. Rauter. 3 Bde. — **Die Teerfarbstoffe mit besonderer Berücksichtigung der synthetischen Methoden** von H. Bucherer. Leipzig, G. J. Göschen 1904. Preis eines jeden Bändchens geb. M. —.80.

In der wohlbekannten Sammlung handlicher und billiger Bändchen finden sich nunmehr auch chemische Werke in grösserer Zahl vertreten. Die Durchsicht der Arbeiten zeigt, dass sie sachgemäss und mit sorgfältiger Berücksichtigung der neuern Entwicklung der Wissenschaft geschrieben sind. Wenn sie auch als Lehrmittel für die Leser der Zeitschrift kaum in Frage kommen, so können sie doch gelegentlich dienen, wenn Auskunft über brauchbare und billige gedruckte Belehrung an Dritte zu geben ist. *W. O.*

Das chemische Laboratorium des Kaiserlichen Gesundheitsamtes auf der Weltausstellung in St. Louis 1904. 135 S.

Wenngleich das vorliegende Heft nur zu dem Zwecke gedruckt ist, den Besuchern der obengenannten Ausstellung als Führer zu dienen, so darf doch die Aufmerksamkeit der Fachgenossen auf dieses sorgfältig und sachgemäss abgefasste Schriftchen gelenkt werden, da es in überraschender Weise zeigt, wie dieser Zweig der angewandten Chemie allseitig von den neuesten Fortschritten der allgemeinen und physikalischen Chemie durchdrungen und befruchtet worden ist. Einzelheiten über die Arbeiten dieser Anstalt sind von Zeit zu Zeit im Referatenteile dieser Zeitschrift berichtet worden; sie haben immer wieder gezeigt, wie ausserordentlich praktisch die theoretische Wissenschaft in den Händen eines so kenntnisreichen und energischen Mannes werden kann, wie es der chemische Leiter des Gesundheitsamtes, Th. Paul, ist. *W. O.*

Die Riechstoffe von G. Cohn (Bolley-Englers Handbuch der chemischen Technologie VI, 2, II). VIII + 219 S. Braunschweig, Vieweg & Sohn 1904. Preis M. 6.—.

Die organische Synthese hatte, technisch gesprochen, sich zunächst so gut wie ausschliesslich mit Farbstoffen beschäftigt; erst nach verhältnismässig langer Zeit kamen die synthetischen Medikamente daran. Als drittes Glied in der Reihe treten seit etwa zwei Jahrzehnten die synthetischen Riechstoffe hervor, die gegenwärtig bereits eine ganz erhebliche wirtschaftliche Bedeutung erlangt haben, ohne indessen, wie beiläufig erwähnt werden mag, die natürlichen in ähnlicher Weise verdrängt zu haben, wie dies in den beiden ersten Gruppen mehrfach der Fall gewesen ist.

In dem vorliegenden Büchlein behandelt der Verf. sowohl die natürlichen, wie die künstlichen Riechstoffe vom Standpunkte des Chemikers, d. h. insofern diese als wohlcharakterisierte Stoffe bekannt sind. Das Werk ist natürlich in erster Linie für den auf dem fraglichen Gebiete arbeitenden Forscher bestimmt; von allgemeinern Ergebnissen stöchiometrischen Charakters, durch welche etwa ein Zusammenhang zwischen Konstitution und Geruchswirkung gegeben wäre, ist hier noch nichts bekannt. *W. O.*

Über eine zeitgemässe Umgestaltung des mathematischen Unterrichts an den höhern Schulen von F. Klein. Mit einem Abdrucke verschiedener einschlägiger Aufsätze von E. Götting und F. Klein. 82 S. Leipzig und Berlin, F. G. Teubner 1904. Preis M. 1.60.

Der Hauptgedanke, um den sich die hier zusammengestellten Vorträge und sonstigen Äusserungen des unermüdlichen Vorkämpfers für die Lebendigmachung seiner Wissenschaft gruppieren, ist die Einführung der Elemente der Differential- und Integralrechnung in den Unterricht der höhern Schulen. Der Verf. weist einerseits auf die Unumgänglichkeit dieser Begriffe für das Verständnis der Physik (und, wie man jetzt bereits hinzufügen kann, auch das der Chemie) hin, anderseits auf die Tatsache, dass diese Begriffe bereits tatsächlich im Schulunterrichte benutzt und gelehrt werden; nur erscheinen sie unter anderm Namen.

Man darf dem hier vertretenen Standpunkte wohl nur unbedingt zustimmen; ein jeder sorgfältig und sachgemäss ausgeführte Versuch in solcher Richtung wird gleichzeitig eine Belebung des mathematischen, wie des naturwissenschaftlichen Denkens beim Schüler zu unmittelbarem Erfolge haben.

Bei solcher Gelegenheit tritt die ausserordentliche Langsamkeit auffallend zutage, mit welcher sich die schulpädagogischen Fortschritte in Deutschland entwickeln. Wir verfügen ja tatsächlich über gute Lehreinrichtungen; aus diesem Bewusstsein aber entsteht die sehr grosse Gefahr, dass die, wie bei allen menschlichen Dingen, so auch hier vorhandenen Unvollkommenheiten beinahe sakrosankt sind und jedenfalls eine unverhältnismässig grosse Mühe für ihre Beseitigung beanspruchen. Dem Berichterstatter ist wohl erinnerlich, dass die gleiche Forderung, wie sie hier vertreten wird, bereits vor etwa dreissig Jahren von A. J. von Oettingen in einer Dorpater Rektoratsrede aufgestellt worden ist, und dass sie seitdem von Zeit zu Zeit wiederholt wurde. Hoffentlich gelingt es dem bewährten Einflusse des Göttinger Mathematikers, der alten Forderung endlich zu ihrem Rechte zu verhelfen! *W. O.*

Materialien der Stereochemie in Form von Jahresberichten bearbeitet von C. A. Bischoff. Zwei Bände, 1894—1898 und 1899—1902. 1977 S. Braunschweig, Vieweg & Sohn 1904. Preis M. 90.—.

Die beiden schweren Bände geben die Literatur der Stereochemie seit dem Erscheinen von Bischoff-Waldens Handbuch der Stereochemie (**12**, 803; **16**, 757) in vollständigen Auszügen von Jahr zu Jahr wieder. Sie übernehmen für dies Sondergebiet die Rolle des alten Jahresberichts und werden daher allen denen, die sich mit den hier vorliegenden Problemen beschäftigen, von entsprechendem Werte sein. Der Verf. hat dieser seiner Lebensarbeit eine erstaunliche Sorgfalt gewidmet und auch scheinbar fernliegende Mitteilungen und Äusserungen nicht übersehen, so dass er eine ungewöhnliche Vollständigkeit des Materials erreicht hat.

W. O.

Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation von L. C. Engler und J. Weissberg. XI + 204 S. Braunschweig, Vieweg & Sohn 1904. Preis M. 6.—.

In dieser sehr zeitgemässen Schrift geben die Verff., von denen namentlich der erstgenannte bereits vor langer Zeit auf die Wichtigkeit der hier vorliegenden Verhältnisse hingewiesen und sie historisch-kritisch behandelt hat, eine sehr vollständige Übersicht der Oxydationsvorgänge, die unter Mitwirkung des gasförmigen Sauerstoffs verlaufen. Die Kapitelüberschriften sind nach einer Einleitung: Geschichtliches. Allgemeine Betrachtungen über die Vorgänge der Autoxydation und Systematik derselben. Direkte Autoxydation. Indirekte Autoxydation. Autokatalyse. Die Beeinflussungen der Autoxydation. Die Rolle des Sauerstoffs im lebenden Organismus.

Es ist sehr bemerkenswert, dass die Theorie der Zwischenreaktionen, nachdem sie vor hundert Jahren durch Clément und Désormes für die Erklärung der Schwefelsäurebildung in der Bleikammer geschaffen worden war, trotz ihrer gelegentlich nicht seltenen Anwendung und trotz ihrer experimentellen Förderung durch Schönbein lange Zeit hindurch keinen eigentlichen Fortschritt weder selbst erfahren, noch in der Beherrschung der chemischen Erscheinungen bewirkt hat. Auch in diesem Gebiete hat erst die heutige allgemeine Chemie mit Hilfe energetischer Betrachtungen so weit Klarheit geschaffen, dass ein zielbewusstes und stetiges Arbeiten hat eintreten können, von dem das vorliegende Werk ein beredtes Zeugnis liefert. Insbesondere aufklärend hat sich das Theorem von dem Erstauftreten der unbeständigen Formen erwiesen, da es einen Überblick der vorhandenen Möglichkeiten der Reihe nach zu gewinnen gestattet und somit der speziellen Forschung den Weg erheblich erleichtert.

Diese Verhältnisse treten aus den vorliegenden Darstellungen sehr deutlich hervor, wenn auch vielleicht noch ein Rest molekularhypothetischer Auffassungen nicht ganz vermieden worden ist, in denen ja übrigens auch ein reeller Kern zu stecken pflegt, der nur herausgeschält werden müsste. Jedenfalls hat man es mit der Darstellung eines hochwichtigen Gebietes durch einen der gediegensten Kenner desselben zu tun, und damit ist genug gesagt, um dieses Werk jedem Jünger unserer Wissenschaft als ein an wertvoller Belehrung reiches empfohlen zu haben.

W. O.

Beiträge zur Reaktionskinetik der Nitrierung.

Von

Haavard Martinsen.

(Aus einer Doktordissertation, eingeliefert bei der Universität zu Kristiania, Februar 1904.)

(Mit 6 Figuren im Text.)

I. Einleitung.

Über die Nitrierung aromatischer Verbindungen sind bisher nur wenige reaktionskinetische Untersuchungen veröffentlicht worden. Auf Veranlassung von Lothar Meyer hat Paul Spindler[1]) die Nitrierung von Benzol durch Salpetersäure verschiedener Konzentration untersucht. Die Reaktion geht hier im heterogenen System vor sich und bietet also für eine Behandlung vom Standpunkt der Reaktionskinetik grosse Schwierigkeiten. Ich werde nur nennen, dass er experimentell feststellte, „dass die Nitrierung ein nicht umkehrbarer Prozess ist[2])."

Ebenso haben, auch auf Anregung Lothar Meyers, J. Giersbach und A. Kessler[3]) mit Benzol und Salpetersäure eine Reihe Geschwindigkeitsmessungen ausgeführt. Ihre Messungen unterscheiden sich jedoch von den Spindlerschen darin, dass bei ihnen die Reaktion homogen verläuft, indem sie Nitrobenzol als Lösungsmittel verwenden. Ihr wichtigstes Resultat war, dass die Nitrierung anfangs schnell verlief, um später rasch abzunehmen. Versucht man, aus ihren Tabellen den Geschwindigkeitskoeffizient zu berechnen, so bekommt man den Eindruck, dass der Prozess negativ autokatalytisch beeinflusst wird, und es scheint, als ob diese Wirkung auf Rechnung des gebildeten Wassers zu setzen sei; denn es wird nachgewiesen, dass dies hemmend wirkt.

Auch R. Bräuer[4]) wendet, auf Anregung von H. Goldschmidt, Benzol und Salpetersäure in Nitrobenzol gelöst an, er arbeitet aber in weniger konzentrierter Lösung als Giersbach und Kessler. Eine brauchbare Reaktionsgleichung aufzustellen, gelingt ihm jedoch nicht;

---

[1]) Lieb. Ann. **224**, 283 (1883).

[2]) Loc. cit. S. 297.

[3]) Diese Zeitschr. **2**, 676 (1888).

[4]) Dissertation, Heidelberg 1899.

wenn er die gewöhnlichen für zweite und dritte Ordnung verwendet, fällt mit zunehmender Zeit der Wert der Konstanten in beiden Fällen; auch der der für verschiedene Konzentrationen berechnete Wert stimmt nicht überein, indem die Konstante mit der Konzentration wächst; doch ist dies mehr bei der nach der zweiten als der nach der dritten Ordnung berechneten der Fall.

Wie man sieht, ist also die Forschung auf diesem Gebiete nicht weiter als bis zu einer vorläufigen Orientierung gekommen. Die erste Aufgabe dieser Arbeit war nun, passendere Verhältnisse für die reaktionskinetische Untersuchung des Nitrierungsprozesses aufzufinden.

Es gelang auch zuletzt, einen Stoff, Nitrobenzol, und ein Auflösungsmittel, konzentrierte Schwefelsäure, von der Beschaffenheit zu finden, dass es möglich war, die Reaktion messend zu verfolgen und einen mathematischen Ausdruck für den Reaktionsverlauf aufzustellen. Dann wurde noch der Einfluss der Temperatur, des Reaktionsmediums, der salpetrigen Säure und der Einfluss der Natur der organischen Verbindung auf den Nitrierungsprozess untersucht.

So war also die gestellte Aufgabe zum grössten Teile gelöst. Ehe ich aber so weit kam, wurde eine grosse Menge Versuche mit andern Stoffen und auch andern Auflösungsmitteln ausgeführt, von denen die meisten kein brauchbares Resultat gaben. Einzig die Nitrierung von Phenol in wässeriger Lösung brachte so viel Interessantes, dass ich sie etwas weiter verfolgte; ich bringe deswegen zum Schlusse dieser Abhandlung die wichtigsten Resultate kurz gefasst, obwohl die Reaktion in diesem Falle nicht theoretisch aufgeklärt wurde.

II. Nitrierung in konzentrierter Schwefelsäure als Auflösungsmittel.

Als Reaktionsmedium wurde die konzentrierte Schwefelsäure hauptsächlich deswegen gewählt, weil die Technik bei ihren Nitrierungen im Grossen sehr oft in diesem Mittel arbeitet. Dadurch war zu hoffen, dass nicht bloss wissenschaftliche Fragen ihre Lösung finden könnten, sondern dass auch einzelnes zu finden war, was für die Praxis Bedeutung haben könnte.

Das Fortschreiten der Reaktion mit der Zeit liess sich hier messend verfolgen, indem die organische Substanz, sowohl der nitrierte wie der nichtnitrierte Anteil, nach einer passenden Verdünnung und Neutralisation der Probe, mit Äther extrahiert wurde. Die Zahl der Nitrogruppen liess sich dann nach der Verdampfung des Äthers quantitativ durch

Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure nach der Methode von Limpricht[1]) bestimmen, ein Verfahren, von dem auch Spindler[2]) Gebrauch machte.

Später wurden auch Stoffe gefunden, bei denen die Reaktion so langsam verlief, dass die Salpetersäure ohne Schwierigkeiten volumetrisch mit dem Lungeschen Nitrometer bestimmt werden konnte.

1. Nitrierung von Nitrobenzol.

Beschreibung der Extraktionsmethode. — Einzelne orientierende Versuche zeigten, dass die Salpetersäure in konzentrierter Schwefelsäure so schnell reagiert, dass kaum zu hoffen war, eine Substanz ausfindig zu machen, bei welcher die Nitrierungsgeschwindigkeit schon für die erste Nitrogruppe für genaue Messungen langsam genug war. Es war deshalb notwendig, zwischen den Mononitroverbindungen nach einer passenden Substanz zu suchen. Denn die Tatsache ist schon längst wohlbekannt, dass es je mehr Nitrogruppen das Molekül schon im voraus enthält, um so schwieriger ist, eine neue einzuführen.

Nachdem eine Reihe organischer Verbindungen in dieser Beziehung mit wenig Glück untersucht waren, wurde endlich im Nitrobenzol ein brauchbarer Stoff gefunden, obgleich es auch seine Mängel besass, von denen der grösste die verhältnismässig bedeutende Flüchtigkeit war. Dagegen löste es sich in konzentrierter Schwefelsäure ohne Erwärmung und in nötiger Menge, wie auch die Reaktion etwa 60 Minuten dauerte, so dass eine genügende Zeit für das Probenehmen disponibel war, alles unter der Voraussetzung, dass es bei 25° und in 0·1-norm. Auflösung nitriert wurde. Das gebildete Dinitrobenzol blieb in Lösung, so dass der Prozess vollkommen homogen verlief.

Ein grosser Vorteil war es zugleich, dass die neue Nitrogruppe hauptsächlich nur an einer Stelle des Nitrobenzolmoleküls eintrat, nämlich in Metabeziehung zu der schon anwesenden. Alle Angaben in der Literatur stimmen hiermit überein. Um dies weiter zu bekräftigen, liess ich zum Überfluss 100 ccm Auflösung, worin die Salpetersäure und das Nitrobenzol 0·1-norm. waren, drei Tage bei 25° stehen, wonach sie in Eiswasser gegossen wurde. Der gelbe Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet. Dann schmolz er zwischen 87—90°, war also fast reine *m*-Verbindung.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **11**, 35 u. 40. Siehe auch Vaubel, Quant. Bestimmungen org. Verb. II, 490.

[2]) Lieb. Ann. **224**, 283 (1884).

Auch entsprach das Nitrobenzol der Forderung vollkommen, dass nur eine Nitrogruppe ins Molekül eintritt, denn spezielle Versuche zeigten, dass die Nitrierungsgeschwindigkeit des Dinitrobenzols unter den Umständen, unter welchen hier gearbeitet wurde, unendlich klein war. Die hierher gehörenden Versuche werden erst später referiert, weil die Arbeitsweise, wonach sie ausgeführt sind, noch nicht beschrieben ist.

Wegen der ziemlich grossen Nitrierungsgeschwindigkeit war vielleicht zu fürchten, dass die beim Prozesse entwickelte Wärme nicht so schnell abgeleitet wurde, dass die Temperatur während der Messungen als konstant zu betrachten war. Um über diesen Punkt Klarheit zu verschaffen, wurden Versuche mit einer Normalität von 0·1 sowohl der Säure wie des Nitrokörpers angestellt und die Temperatur der Auflösung während des Reaktionsverlaufes gemessen. Die Untersuchung fand bei 25° statt, und natürlich war dafür gesorgt, dass die Stoffe vor dem Reaktionsanfang diese Temperatur besassen.

Zeit in Minuten	Temperatur in Celsiusgraden
3	25·5
5	26·1
7	26·5
10	26·5
15	26·0
20	25·6
30	25·4

Wie die mitgeteilten Werte zeigen, ist die Forderung einer konstanten Temperatur nicht erfüllt, die Variation aber doch nicht so gross, dass dadurch der Einblick in die Reaktionsverhältnisse verdeckt würde.

Die Geschwindigkeit wurde sowohl bei 25°, wie bei 0° gemessen. Bei 25° verlief, wie schon gesagt, die Reaktion ziemlich schnell, weshalb die umgesetzte Menge nach der Methode von Limpricht bestimmt werden musste.

In passenden Zeitintervallen wurden mit einer Pipette aus der Reaktionsflüssigkeit Proben genommen, welche ich in einen Überschuss einer gesättigten Sodalösung einlaufen liess, wodurch die Reaktion zum Stillstand gebracht wurde. Damit durch die Wärmeentwicklung der Reaktion zwischen Schwefelsäure und Soda keine gefährliche Temperatursteigerung eintreten konnte, war die alkalische Flüssigkeit vorher reichlich mit reinem Eis versetzt, und es wurde lebhaft gerührt. Bei diesen Vorsichtsmassregeln stieg die Temperatur trotz der raschen Neutralisation nie über + 3°.

Da die Nitrierung sehr schnell verläuft, war es notwendig, die Zeit, bei der die Proben genommen wurden, mit der grösstmöglichen Genauigkeit zu bestimmen. Solange nun die Auflösung sich in der Pipette befindet, kann die Umsetzung mit derselben Geschwindigkeit wie vor dem Aufsaugen vor sich gehen. Denn wird die Operation nicht zu langsam ausgeführt, so kann hier keine nennenswerte Abkühlung stattfinden. Dagegen ist für die Neutralisation der ganzen Schwefelsäure ein gewisser Zeitraum erforderlich, und zwar wurde gefunden, dass er bei den benutzten 10 ccm-Pipetten 30 Sekunden, bei den 20 ccm-Pipetten 40 Sekunden ausmacht. Selbst diese kurze Zeit ist zu lang, als dass sie nicht zu berücksichtigen wäre. Die Zeit des Probenehmens wurde deswegen in dem Augenblicke abgelesen, in dem die Hälfte vom Pipetteninhalt ausgeflossen war. Praktisch wurde dies so ausgeführt, dass für die 10 ccm-Pipetten 10 Sekunden und für die 20 ccm-Pipetten 15 Sekunden vor der gewünschten Zeit geöffnet wurde, weil die erste Hälfte schneller als die letzte ausfliesst.

Nachdem die Probe in dieser Weise neutralisiert war, wurden die Nitrobenzole von der wässerigen Lösung durch Extraktion mit Äther getrennt. Dies nahm ich jedoch erst vor, nachdem die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure wieder gerade sauer gemacht war, weil es sich gezeigt hatte, dass es dann rascher auszuführen war. Die Extraktion wurde viermal mit 40 und 50 ccm Äther wiederholt, was der Erfahrung nach genügend war. Das Extraktionsmittel wurde nachher auf einem Wasserbade von 60 und 70° aus einem 100 ccm-Rundkolben abdestilliert.

Die einzige Substanz, von welcher es denkbar war, dass sie bei der Extraktion dem organischen Stoff folgte, und die zugleich auf die quantitative Analyse störend wirken konnte, war die Salpetersäure. Um dies Verhältnis zu untersuchen, wurden mehrere Proben von verschiedenen Versuchen genommen, mit schwach alkalischem Wasser behandelt, das die Säure, wäre sie frei oder als Salz gegenwärtig, lösen musste. Nachher wurde das Wasser zur Entfernung der Nitroverbindungen ein paar Male mit Äther ausgezogen, und dann mit Diphenylamin, in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, auf Salpetersäure geprüft. In einzelnen Fällen war ein äusserst schwacher, bläulicher Ton in der Grenzschicht zwischen Wasser und Schwefelsäure sichtbar, in andern, und zwar den meisten dagegen nicht. Die Nitrokörper wurden also nicht immer von Salpetersäure frei erhalten, die Menge der Säure war aber so klein, dass sie für die folgende Operation, die Reduktion keine Bedeutung hatte.

Diese wurde in der Weise ausgeführt, dass, wenn alle Proben einer Versuchsreihe extrahiert waren, jede mit 10 ccm konzentrierter Zinnchlorürlösung und 20 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt wurde. Die Säure dient als positiver Katalysator für den Reduktionsprozess, eine Tatsache, die schon Spindler[1]) angibt, wie auch die katalytische Wirkung im hiesigen Laboratorium[2]) gemessen wurde. Nachdem in jedem Kolben die Luft durch Kohlensäure verdrängt war, wurden sie hermetisch mit festgebundenen Gummistopfen verschlossen in einem Wasserbade auf 80 bis 90° sechs Stunden erhitzt, nach welcher Zeit die Reduktion erfahrungsgemäss beendet war. Der Inhalt war dann eine farblose oder schwach gelbe Auflösung.

Als Mass für die Nitrogruppen haben wir die verbrauchte Menge Zinnchlorür, die sich leicht und einfach durch Titration mit Jod vor und nach der Reduktion bestimmen lässt. Bei dieser Titrierung wurden 10 ccm konzentrierte Zinnchlorürlösung auf hundert verdünnt, und von diesen $^1/_{10}$ gleich 10 ccm für die Bestimmung abpipettiert. Nach der Reduktion wurde ebenfalls auf 100 ccm verdünnt und $^1/_{10}$ jedesmal analysiert.

Sowohl Limpricht wie Spindler bestimmten die Stärke des Chlorürs in alkalischer Lösung. Der letztgenannte[3]) war jedoch darauf aufmerksam, dass der Titer in sauerer Lösung kleiner war als in alkalischer; er untersuchte aber nicht die Ursache.

Ich habe, wie untenstehende Versuche zeigen, gefunden, dass der Unterschied darin liegt, dass die alkalische Flüssigkeit, nach den Vorschriften aus Soda und Seignettesalz hergestellt, selbst etwas Jod verbraucht.

Angewandt wurden 10 ccm konzentriertes Zinnchlorür auf hundert verdünnt.

Von diesen verbrauchten 10 ccm, sauer titriert, 40·6, 40·8 und 40·7 oder im Mittel 40·7 ccm 0·05-norm. *J.*

10 ccm alkalisch titriert (20 ccm Alkali) verbrauchten 41·5 ccm 0·05-norm. *J.*

20 ccm Alkali allein entsprachen 0·7 ccm 0·05-norm. *J.* Der Unterschied zwischen sauerer und alkalischer Titration entspricht also der Jodmenge, die das Alkali selber konsumiert.

Deswegen sind alle Titrationen sauer ausgeführt. Es wurde nie mit Thiosulfatz urücktitriert. Aber selbst dann kann, wie folgendes zeigt, eine zu grosse Säurekonzentration schädlich wirken.

---

[1]) Lieb. Ann. **224**, 292 (1883).

[2]) Diese Zeitschr. **48**, 435 (1904).

[3]) Loc. cit. S. 291.

5 ccm konzentriertes Zinnchlorür wurden zu 100 ccm aufgefüllt. Hiervon wurden jedesmal 10 ccm mit Jod bestimmt, nachdem jede Probe mit einer abgemessenen Menge konzentrierter Salzsäure und Wasser bis auf 100 ccm verdünnt war.

Zugesetzte konz. HCl in ccm	Verbrauchtes 0·05-norm. J in ccm
0	24·20
1	24·25
2	24·20
10	23·85
10	23·80

Da bei der Reduktion 20 ccm konzentrierte Salzsäure benutzt und $^1/_{10}$ für die Analyse herausgenommen wurde, war also die Grenze der erlaubten Säurekonzentration nicht überschritten.

Die benutzte Zinnchlorürlösung war nach den Vorschriften hergestellt. Die Jodlösung war 0·05-normal; diese Stärke gab unter den Verhältnissen, unter denen gearbeitet wurde, bei der Titrierung eine Differenz des Jodverbrauches von 12 ccm, je nachdem es sich um reines Mono- oder Dinitrobenzol handelte. Da mit Leichtigkeit auf 0·05 ccm Genauigkeit zu titrieren war, machte der Fehler bei dieser Operation nicht mehr als 0·4 % aus. Die Jodlösungen wurden eingestellt mit 0·1-norm. Thiosulfat, welches mit resublimiertem Jod seinerseits geprüft war, und von Zeit zu Zeit mit Kaliumbichromat kontrolliert wurde.

Die Versuche wurden mit derselben Konzentration der zwei reagierenden Stoffe ausgeführt, und wo sie 0·1-norm. war, nahm ich als Probe 10 ccm, wo sie dagegen 0·05-norm. war, 20 ccm oder in beiden Fällen gleich viel Substanz. Aus der Gleichung:

$$NO_2 + 6H = NH_2 + 2H_2O$$

folgt, dass eine Normalität Nitrobenzol sechs Normalitäten Wasserstoff entspricht oder derselben Anzahl Jod, weil die beiden letztgenannten Stoffe äquivalent sind, und weiter:

10 ccm 0·1-n. Nitrobenzol = 60 ccm 0·1-n. = 120 ccm 0·05-n. J,

und:

10 ccm 0·1-n. Dinitrobenzol = 120 ccm 0·1-n. = 240 ccm 0·05-n. J.

Totale Umsetzung entspricht also einem Jodverbrauche von 120 ccm.

Konsumiert jetzt $^1/_{10}$ des angewandten Chlorürs vor der Reduktion m und nachher n ccm, so ist die zu jeder Zeit umgesetzte Menge Nitrobenzol ausgedrückt durch:

$$[(m - n) . 10 - 120] \text{ ccm } 0{\cdot}05\text{-norm. } J,$$

was auch ein Mass der Salpetersäure ist, weil der Reaktionsgleichung zufolge ein Mol organischer Substanz einem Mole Säure entspricht.



Zuletzt ist noch übrig zu untersuchen, mit welchem Fehler die Methode arbeitet; denn in der grossen Reihe Operationen, die ausgeführt werden müssen, bis die Nitrogruppen endlich quantitativ bestimmt sind, liegen Fehlerquellen genug, wie unvollkommene Extraktion, Verflüchtigung bei der Ätherdestillation und unvollständige Reduktion.

Es ist aber nicht nötig, den Einfluss jeder einzelnen Fehlerquelle zu bestimmen, wenn nur die Grösse der gesamten Wirkung auf das Schlussresultat bekannt ist. Diese wird leicht und bequem erhalten, indem reines Nitro- oder Dinitrobenzol in konzentrierter Schwefelsäure bis zu derselben Konzentration gelöst wird, wie sie zu Versuchen verwandt wurde. Werden jetzt Proben sowohl von den reinen Stoffen für sich allein wie in Mischung miteinander herauspipettiert, und werden sie genau wie sonst behandelt, so bekommt man die Grösse des Totalfehlers, indem die einzige Änderung in der Arbeitsweise die ist, dass keine Salpetersäure da ist. Wie schon gezeigt, hat aber diese keinen Einfluss auf die Genauigkeit.

In dieser Weise wurden folgende Resultate erhalten:

I. Angewandt 10 ccm 0·1-norm. Nitrobenzol. $m = 46{\cdot}32$ ccm 0·05-n.orm. J.

Probenummer	n in ccm 0·05-n. J	$(m-n).10$	Ausbeute in %
1.	36·62	97·0	80·80
2.	36·40	99·2	83·75
3.	36·60	97·2	81·00
4.	37·65	86·7	72·25

Also: Bei reinem Mononitrobenzol gibt die Analyse 79·2% der angewandten Menge, oder 95 ccm 0·05-norm. J entsprechen 120 ccm korrigiertem Werte.

II. Angewandt 5 ccm 0·1-norm. Mono- und 5 ccm 0·1-norm. Dinitrobenzol. $m = 46{\cdot}32$ ccm 0·05-norm. J.

Probenummer	n in ccm 0·05-n. J	$(m-n).10$	Ausbeute in %
1.	30·50	158·2	87·9
2.	29·60	167·2	92·9

Also: Bei 50% reinem Mono- und 50% reinem Dinitrobenzol gibt die Analyse 90·4% der angewandten Menge, oder 162·7 ccm 0·05-norm. J entsprechen 180 ccm, korrigiertem Werte.

III. Angewendet 10 ccm 0·1-norm. Dinitrobenzol. $m = 46{\cdot}32$ ccm 0·05-norm. J.

Probenummer	n in ccm 0·05-n. J	$(m-n).10$	Ausbeute in %
1.	22·80	235·2	98·0
2.	23·00	233·2	97·2

Also: Bei reinem Dinitrobenzol gibt die Analyse 97·6% der angewandten Menge, oder 234·2 ccm 0·05-norm. J entsprechen dem korrigiertem Werte von 240 ccm.



Aus diesen Zahlen wird ersichtlich, dass der Fehler überall so gross ist, dass eine Korrektion angebracht werden muss. Sie zeigen aber zugleich, dass je mehr Dinitrobenzol in der Reaktionsflüssigkeit gegenwärtig ist, nach Normalitätsprozenten gerechnet, sich die gefundenen Werte um so mehr den berechneten nähern. Dies Verhältnis erlaubt uns, einen Rückschluss darauf zu machen, welche Operation den grössten Verlust verursacht. Offenbar geht beim Abdestillieren des Äthers Mononitrobenzol mit über, was sich auch durch den Geruch des Destillats zu erkennen gab. Dinitrobenzol ist nur sehr wenig flüchtig. Daher fällt der Fehler um so grösser aus, je weniger Nitrobenzol weiter nitriert ist.

Damit die Korrektion für jeden Versuch für die bei der Analyse erhaltenen Kubikzentimeter mit Leichtigkeit angebracht werden kann, wurden die unter I—III gefundenen Mittelwerte, in ccm 0·05-norm. J ausgedrückt, auf die X-Achse eines Koordinatensystems aufgetragen. Auf die Y-Achse wurden die Werte von 120—240 ccm aufgetragen, und die korrigierten Werte, die den experimentell bestimmten entsprachen, durch eine Linie verbunden.

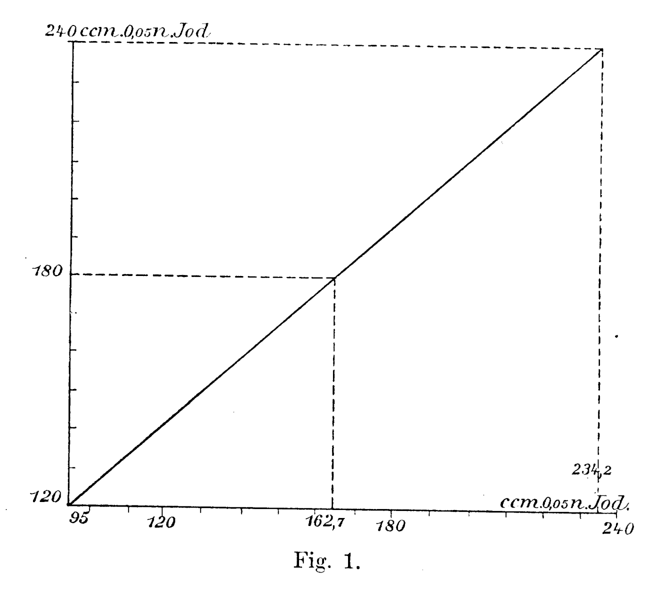


Fig. 1.

Mittels dieser Fig. 1 findet man ohne weiteres die richtigen Zahlen, indem die bei der Titration gefundenen $(m-n) . 10$ ccm Jodlösung auf der Abszissenachse aufgesucht und auf der Ordinatenachse die entsprechenden, korrigierten Grössen abgelesen werden. Die Kurvenzeichnung zeigt gleichzeitig, weil die Kurve fast eine Gerade bildet, dass die Grösse des

Fehlers ziemlich genau proportional den wachsenden Normalitätsprozenten von Dinitrobenzol abnimmt.

Die über die Genauigkeit der Extraktionsmethode ausgeführten Untersuchungen machen es ersichtlich, dass die verschiedenen Parallelversuche in ihren Werten bedeutend variieren können, trotzdem unter einigermassen konstanten Verhältnissen gearbeitet wurde. Vielleicht wäre die Variation zu vermindern gewesen, wenn die Bedingungen des Verfahrens noch genauer untersucht wären. Dies hätte viel Zeit in Anspruch genommen, und es schien doch unsicher, ob man so dem Ziel näher kommen würde. Ich wandte deshalb den Ausweg an, die Ungenauigkeit dadurch zu kompensieren, dass ich in jeder Reihe mehrere parallele Versuche ausführte und die Mittelwerte benutzte.

Die Nitrometermethode. — Im Nitrometer von Lunge liegt ein ausserordentlich bequemer und genau arbeitender Apparat vor für die Bestimmung der Salpetersäure in konzentrierter Schwefelsäure. Dass organische Stoffe vorhanden sind, hat, wie schon lange bekannt[1]), gar keinen Einfluss, und ich überzeugte mich selbst davon, dass aromatische Nitroverbindungen, in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, kein Gas entwickeln beim Schütteln mit Quecksilber. Ebenso, dass eine Salpetersäurelösung gleich viel Stickstoffoxyd bei der Analyse im Nitrometer gab, gleichgültig ob Dinitrobenzol zugesetzt war oder nicht.

Die einzige Schwierigkeit bei der Benutzung dieses bequemen Hilfsmittels liegt darin, dass der Nitrierungsprozess während der Dauer der Analyse ungehindert fortfahren kann. Wird aber rasch gearbeitet, so kann eine Analyse in ca. 3 Minuten ausgeführt werden. Unter Verhältnissen, bei denen eine in dieser kurzen Zeit umgesetzte Menge ausser Betracht zu setzen ist, wo also die Reaktionsgeschwindigkeit sehr klein ist, werden deswegen mit diesem Verfahren die besten Resultate erhalten.

Eine genügend langsame Einwirkung findet, wie man später sehen wird, für Nitrobenzol bei 0° statt, wie auch andere Stoffe angetroffen wurden, die selbst bei höherer Temperatur kleine Nitrierungsgeschwindigkeiten besassen. In allen diesen Fällen wurde das Nitrometer benutzt. Den Proben wurde dann eine Grösse von 5 ccm gegeben, und es wurde einmal mit 7 ccm konzentrierter Schwefelsäure nachgespült, wonach alles geschüttelt wurde, bis die Gasentwicklung aufgehört hatte. Eine halbe Stunde später wird das Volumen unter Berücksichtigung der Verschiedenheiten der spezifischen Gewichte von Quecksilber und Schwefelsäure abgelesen.

---

[1]) Lunge, Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 2932 (1882).



Das Gasvolumen zum Normalzustand[1]) reduziert, bildete ein Mass für die zurückgebliebene Salpetersäure, und die Differenz zwischen dieser und der ursprünglich zugesetzten Menge entsprach sowohl der umgesetzten Menge Säure wie organischer Substanz.

Die Zeit des Probenehmens ist von dem Augenblicke an gerechnet, in dem die Spülschwefelsäure zugefügt wurde; denn bis zu dem Moment könnte die Reaktion ungestört fortfahren, indem höchstens eine unbedeutende Temperaturänderung von Einfluss sein könnte. Bedenken wir weiter, dass diese Operation sowohl eine Abkühlung wie Verdünnung der Reaktionsflüssigkeit mit sich brachte, und dass die ersten Gasblasen sich schon nach einer Minute entwickelten, so ist die für die Analyse früher angegebene Zeit von drei Minuten eigentlich zu viel.

Die abgelesenen Volumina Gas müssen etwas korrigiert werden wegen der Löslichkeit des Stickoxyds in Schwefelsäure. Die Korrektion berechnete ich nach Hempel[2]) zu + 0·2 ccm bei Zimmertemperatur, und zu + 0·3 ccm in den Fällen, wo bei 0° gearbeitet wurde, weil die Löslichkeit der Gase mit abnehmender Temperatur zunimmt. Der letzte Wert ist aber nur ein ungefährer, weil keine Mitteilung über die Absorptionsgrösse beim Gefrierpunkte vorlag.

Messungen bei 25°. — Nachdem so Methoden gefunden und geprüft waren, mit deren Hilfe die Reaktionsgeschwindigkeit sich messen liess, sowohl wenn die Nitrierung schnell wie langsam verlief, war es möglich, mit den Messungen selbst anzufangen. Die hierzu angewandte konzentrierte Schwefelsäure war eine gewöhnliche reine Laboratoriumssäure, deren spezifisches Gewicht zu 1·839 bei 15° = 95 % H_2SO_4 gefunden war.

Dies wurde durch Wägen der Säure in einem genau richtigen 100 ccm-Kolben bestimmt. Als Kontrolle wurde eine Titration ausgeführt, wobei 95·2 % H_2SO_4 gefunden wurde. 95·0 %, was in Lunges und Islers Schwefelsäuretabellen dem spezifischen Gewichte 1·839 entspricht, wurde als richtigster Wert angesehen und bildet die Grundlage aller spätern Berechnungen. Mit Diphenylamin gab die Säure eine gerade merkbare, blaue Färbung und enthielt deswegen wahrscheinlich Spuren salpetriger Säure.

Die Salpetersäurelösungen waren aus dieser Schwefelsäure und einer konzentrierten, schwach gelblichen Salpetersäure mittels des Nitrometers

[1]) Auf 0° und 760 mm Druck reduziert.

[2]) Gasanalyse, Seite 178 und 355.



hergestellt. Zwei Lösungen waren vorrätig, eine 0·2-norm. und eine 1·4-norm. Die konzentrierte Salpetersäure besass ein spezifisches Gewicht von 1·400 bei 15° = 65·3% HNO_3. Auch hier war bei den Bestimmungen sowohl von Wägung wie Titrierung Gebrauch gemacht, und alle beide gaben dasselbe Resultat. Zugleich enthielt sie in 0·1-norm. Stärke etwa 0·000005 Normalität salpetriger Säure, was nach einer kolorimetrischen Methode von Erdmann[1]) festgestellt wurde. Die genauere Besprechung dieser folgt bei einer spätern Gelegenheit.

Die Nitrobenzollösungen wurden jedesmal frisch, 10 und 20 Minuten vor dem Gebrauch hergestellt, um einer möglichen Sulfurierung seitens der Schwefelsäure zu entgehen. Das Nitrobenzol war immer abgewogen, wobei eine in 0·1 ccm geteilte Messpipette zu Hilfe genommen wurde. Es stammte von Kahlbaum und wurde jedesmal umdestilliert, um es von Wasser, das es leicht anzieht, zu befreien. Jede Lösung war vorher auf die Versuchstemperatur erwärmt, und bei der Mischung wurde eine halbe Minute kräftig geschüttelt. Das Volumen der Nitrierungsflüssigkeit machte im allgemeinen 200 ccm aus, und sie befand sich in einem 250 ccm-Kolben mit gut schliessendem Glasstopfen, um jede Wasserabsorption aus der Luft zu verhindern. Bei dieser Temperatur, 25°, war die Extraktionsmethode in Gebrauch, und die Proben waren 10 ccm, resp. 20 ccm, je nachdem die Nitrierlösung 0·1-norm. oder 0·05-norm. war. Die Konzentration der Säure und des Nitrobenzols war gleich gross. Das Zinnchlorür wurde, wie gesagt, durch Titration eines Zehntels mit 0·05-norm. J bestimmt. — „m“ und „n“ geben in ccm das verbrauchte Jod vor und nach der Reduktion an.

Tabelle 1.

Konzentration = 0·1-norm. = a = 120 ccm 0·05-norm. J.

Zeit in Minuten	n	$(m-n).10$	n	$(m-n).10$	n	$(m-n).10$
5	37·50	133·0	34·17	156·8	—	—
10	33·75	170·5	31·32	185·3	29·25	179·0
15	32·35	184·5	30·15	197·0	27·35	198·0
20	31·05	197·5	29·40	204·5	26·53	206·2
30	30·50	203·0	28·47	213·8	26·13	210·2
60	28·80	220·0	27·35	225·0	24·58	225·7
1440	—	—	25·75	241·0	—	—
	Versuch a: m = 50·80		Versuch b: m = 49·85		Versuch c: m = 47·15	

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 210 (1900).



Tabelle 2.

Konzentration = 0·05-norm. = a = 120 ccm 0·05-norm. J.

Zeit in Minuten	n	$(m-n).10$	n	$(m-n).10$	n	$(m-n).10$
5	36·90	131·0	35·85	138·2	34·31	126·6
10	34·62	153·8	33·70	159·7	32·64	143·3
15	33·20	168·0	32·57	171·0	31·02	159·5
20	32·25	177·5	31·25	184·2	28·97	180·0
30	31·10	189·0	29·75	199·2	28·60	183·5
60	28·30	217·0	27·87	218·0	26·25	207·2
1440	25·80	242·0	—	—	—	—
	Versuch a: m = 50·00		Versuch b: m = 49·67		Versuch c: m = 46·97	

In den Tabellen 1 und 2 stehen die experimentell gefundenen Werte ohne Korrektion. Aus den drei Parallelversuchen innerhalb jeder Reihe wurden jetzt die arithmetischen Mittel für $(m-n).10$ berechnet, welche sich in den folgenden Tabellen 3 und 4 befinden, die auch die mit Hilfe der Korrektionskurve gefundenen Grössen enthalten. Diese sind als Grundlage für die umgesetzte Menge x genommen, sowie für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten, welche sich in den Tabellen unter K_2 befinden und nach der Formel für Reaktionen zweiter Ordnung berechnet sind:

$$K_2 = \frac{x}{t(a-x)a}.$$

Tabelle 3.

Zeit in Minuten	Im Mittel gefundenes $(m-n).10$	korrigiertes $(m-n).10$	x korrigiert = $(m-n).10-120$	K_2
	Konzentration = 0·1-norm. = a = 120 ccm 0·05-norm. J.			
5	144·9	164·0	44·0	1·16
10	178·3	192·5	72·5	1·53
15	193·2	205·0	85·0	1·62
20	202·7	213·0	93·0	1·72
30	209·0	218·5	98·5	1·53
60	223·6	231·0	111·0	(2·06)

Tabelle 4.

Konzentration = 0·05-norm. = a = 120 ccm 0·05-norm. J.

Zeit in Minuten	Im Mittel gefundenes $(m-n).10$	korrigiertes $(m-n).10$	x korrigiert = $(m-n).10-120$	K_2
5	131·9	152·0	32·0	1·45
10	152·3	170·0	50·0	1·43
15	166·2	182·0	62·0	1·43
20	180·6	194·5	74·5	1·64
30	190·6	203·0	83 0	1·50
60	214·1	223·0	103·0	(2·02)

Wie aus den gefundenen Werten sichtbar wird, variiert die Konstante nicht unbedeutend innerhalb jeder einzelnen Konzentration; wird aber die Ungenauigkeit in Betracht genommen, mit welcher die Methode arbeitet, und die deutlich erkennbar ist in den Tabellen 1 und 2, so muss das erwartet werden. Die Variationen fallen aber unregelmässig aus, weshalb mit grosser Wahrscheinlichkeit anzunehmen ist, dass die Reaktion tatsächlich bimolekular verläuft. Dies wird im höchsten Masse wahrscheinlich gemacht, wenn die Konstanten bei den zwei verschiedenen Konzentrationen verglichen werden. Bei der Berechnung der Mittelwerte, indem von dem unzweifelhaft falschen Resultate bei 60 Minuten abgesehen wird, erhält man nämlich:

Mittelkonstante für $a = 0{\cdot}1$-norm. 1·51
„ „ $a = 0{\cdot}05$- „ 1·49

oder eine Übereinstimmung, wie man sie sich nicht besser wünschen kann.

Ebenso deutlich tritt hervor, dass die Nitrierung unter diesen Verhältnissen bimolekular ist, wenn man durch graphische Interpolation die Zeit bestimmt, die verbraucht worden ist, bis 50 % der angewandten Konzentration in Umsetzung gegangen ist. Man findet dann:

für $a = 0{\cdot}1$-norm. $t_{50\%} = 7{\cdot}6$ Min.
„ $a = 0{\cdot}05$- „ $t_{50\%} = 14{\cdot}4$ „

oder dass diese Zeit sich den Konzentrationen umgekehrt proportional verhält, wie es von einer bimolekularen Reaktion gefordert wird.

Wir müssen deswegen schliessen, dass die Nitrierung des Nitrobenzols in konzentrierter Schwefelsäure eine Reaktion zwischen zwei Molekülen oder besser, dass der messbare Teil der Reaktion bimolekular verläuft.

Werden weiter in den Tabellen 1 und 2 die bei 1440 Minuten gefundenen Werte betrachtet, so ist es auffallend, dass x hier gleich 121, resp. 122 ccm, unkorrigiert, ist. Das zeigt, dass der Arbeitsweise ein kleinerer Fehler bei 100 Normalitätsprozenten Dinitrobenzol anhaftet, als früher gefunden. Bei der Konstruktion der Korrektionskurve ist als Grundlage 97·6 % Ausbeute benutzt, während hier 101·2 % erhalten wird. Aus diesem Verhältnis ist dann zu schliessen, dass auch für die bei 60 Minuten gefundenen Grössen die Korrektion zu gross ist, worin wir dann für die bei dieser Zeit unwahrscheinlichen Konstanten eine Erklärung finden. Dasselbe macht sich natürlich auch für die übrigen Proben geltend, aber die Reaktion ist in diesen Fällen ihrem Ende nicht so nahe, weshalb ein kleiner Fehler in der Messung der umgesetzten Menge sich weniger bemerkbar macht.

Aus den besprochenen Werten 121 und 122 ccm können wir auch sehen, dass keine messbare Sulfurierung während der Dauer der Nitrierung stattgefunden hat. Denn wäre das der Fall, so würde die Sulfosäure bei der Neutralisation mit Soda ein Natriumsalz gebildet haben, welches in den ätherischen Auszug nicht übergegangen wäre, und wir hätten bei der Titration nie 100 % finden können.

Schliesslich ist aus den Tabellen ersichtlich, dass nach 30 Minuten die Nitrierung so langsam verläuft, dass die in 3 Minuten umgesetzte Menge nur ca. 1 % der totalen ausmacht. Nach dieser Zeit lässt sich also das Nitrometer mit genügender Genauigkeit für die Analyse der Salpetersäure benutzen und die wahre Grösse der Konstanten sich in dieser Weise kontrollieren. Tabelle 5 gibt für sie, wie man sieht, ungefähr denselben Wert wie früher, weshalb $K_2 = 1.5$ bei 25° als richtig betrachtet wurde.

Tabelle 5.

Konzentration = 0·1-norm. = a = 11·2 ccm NO. Probe 5 ccm.

Zeit in Minuten	V in ccm	T	P	$V_{\text{norm.}} + 0.2$	X in ccm	K_2
30	1·98	14·5	751	2·06	9·14	1·48
1440	0·00	—	—	—	—	—

Die Frage nach der Reaktionsordnung und der Grösse der Geschwindigkeitskonstante hätte so ihre Antwort gefunden; eine andere wichtige Frage war aber noch ungelöst, nämlich: Spielt die salpetrige Säure eine Rolle als Katalysator auch hier, wie sie dies deutlich bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Phenol (siehe weiter unten) tut? Um hierauf zu antworten, benutzte ich eine Lösung von salpetriger Säure in Schwefelsäure, also Nitrose. Diese wurde hergestellt, indem konzentrierte Salpetersäure mit Arsenik reduziert, und die sich entwickelnden Dämpfe zum Zwecke der Kondensation mitgerissener Flüssigkeit erst durch einen leeren Kolben, dann für die Absorption in konzentrierte Schwefelsäure geleitet wurden. Die Lösung wurde mit dem Nitrometer bestimmt und eingestellt.

Unter Anwendung derselben Lösung wurde ein Versuch nach der Extraktionsmethode gemacht, und, wie Tabelle 6 zeigt, beeinflusst die salpetrige Säure in diesem Auflösungsmittel, resp. die Nitrosylschwefelsäure, gar nicht die Geschwindigkeit. Das Resultat wurde durch einen Kontrollversuch mit dem Nitrometer, Tabelle 7, bekräftigt. In der letzten Tabelle sind vom Volumen des Stickstoffoxyds 0·28 ccm abgezogen, welches diejenige Gasmenge ausmacht, die die Nitrose entwickelt.

Tabelle 6.

Konzentration = 0·05-norm. = a = 120 ccm 0·05-norm. J. $N_{N_2O_3}$ = 0·0025.

Zeit in Minuten	n	Gefundenes $(m-n).10$	Korrigiertes $(m-n).10$	X korrigiert = $(m-n).10-120$	K_2
5	33·92	127·0	148·0	28·0	1·22
10	31·70	149·2	167·5	47·5	1·31
15	30·47	161·5	178·5	58·5	1·27
20	29·20	174·2	189·0	69·0	1·35
30	28·00	186·2	199·5	79·5	1·31
60	25·45	211·7	221·0	101·0	1·77

m = 46·62.

Tabelle 7.

Konzentration = 0·05-norm. = a = 5·6 ccm NO. $N_{N_2O_3}$ = 0·0025. Probe 5 ccm.

Zeit in Minuten	V in ccm	T	P	$V_{norm.}$ + 0·2 — 0·28	X in ccm	K_2
30	1·90	19·5	770	1·72	3·88	1·50

Messungen bei 0°. — Die durch die bis jetzt beschriebenen Versuche gefundene Tatsache, dass in konzentrierter Schwefelsäure die Nitrierung bimolekular verläuft, sollte auch für eine andere Temperatur als 25° geprüft werden. Es wurde beschlossen bei 0° zu arbeiten, weil mit der grössten Wahrscheinlichkeit vorauszusehen war, dass die Reaktion bei dieser Temperatur langsam genug verliefe, um alle Messungen mit dem Nitrometer genau genug auszuführen. Dies wurde durch einen Probeversuch bekräftigt.

Bei diesen Versuchen befanden sich alle Lösungen in einem mit Eis gefüllten Thermostaten. Nach der Mischung stieg die Temperatur der Nitrierungsflüssigkeit wegen der Reaktionswärme etwas; es gelang aber durch rasches Bewegen des Reaktionskolbens in der Eismasse, speziell während des ersten Teiles des Prozesses, eine ziemlich konstante Temperatur zu erhalten. Als Beispiel können folgende Angaben für 0·1-norm. Konzentration dienen:

2 Minuten nach der Mischung	1·5°
5 " " " "	0·7°
15 " " " "	0·4°
45 " " " "	0·6°
90 " " " "	0·4°
360 " " " "	0·2°

welches Verhältnis sich für alle Versuche ungefähr wiederholte.

Nach dem Eintragen der Proben ins Nitrometer musste jede Temperatursteigerung während der Analyse verhindert werden. Diese Be-

dingung war dadurch erfüllt, dass stets im Freien und nur an solchen Tagen, wo die Temperatur nahe dem Gefrierpunkt lag, gearbeitet wurde, wie auch die Spülschwefelsäure auf 0° abgekühlt war. Das Volumen der Proben machte 5 ccm aus. Die Ablesung fand mit 0·05 ccm Genauigkeit statt, und die Pipetten waren speziell für konzentrierte Schwefelsäure kalibriert, was hier unbedingt nötig ist. Die Konzentrationen, in ccm Stickstoffoxyd ausgedrückt, sind unter der Voraussetzung berechnet, dass ein Mol Gas ein Volumen von 22·4 ccm einnimmt. Die von der Flüssigkeit absorbierte Gasmenge wurde, wie früher besprochen, gleich 0·3 ccm angenommen.

Tabelle 8.

Konzentration = 0·2-norm. = a = 22·4 ccm NO.

Zeit in Minuten	V in ccm	T	P	$V_{norm.} + 0·3$	X in ccm	K_2
			Versuch a.			
15	16·38	4·5	761	16·44	5·96	0·121
45	11·53	5·0	761	11·64	10·76	0·102
90	8·29	4·2	761	8·48	13·92	0·091
165	5·64	3·5	760	5·87	16·53	0·085
370	3·23	3·0	760	3·50	18·90	0·073
1380	1·56	3·0	755	1·83	20·57	[0·041]
7200	0·96	3·0	761	1·25	21·15	[0·012]
12960	0·99	2·5	746	1·26	21·14	[0·007]
			Versuch b.			
45	11·53	2·3	756	11·67	10·73	0·102
90	8·29	2·8	756	8·46	13·94	0·091
165	5·69	3·2	752	5·87	16·53	0·085
360	3·23	3·5	752	3·46	18·94	0·076
1380	1·52	4·0	746	1·77	20·63.	[0·043]

Tabelle 9.

Konzentration = 0·1-norm. = a = 11·2 ccm NO.

Zeit in Minuten	V in ccm	T	P	$V_{norm.} + 0·3$	X in ccm	K_2
			Versuch a.			
15	9·75	3·5	755	9·86	1·34	0·091
45	7·98	3·5	755	8·13	3·07	0·084
90	6·10	3·0	755	6·29	4·91	0·087
150	4·75	2·0	755	4·98	6·22	0·083
360	2·72	2·0	755	2·98	8·22	0·077
1320	0·94	2·6	753	1·22	9·98	[0·062]
2820	0·51	3·2	748	0·80	10·40	[0·046]
6000	0·30	2·5	760	0·60	10·60	[0·029]
			Versuch b.			
15	9·81	3·0	753	9·91	1·29	0·087
45	7·93	2·7	753	8·08	3·12	0·086
90	6·10	2·7	753	6·29	4·91	0·087
150	4·70	2·7	753	4·91	6·29	0·085
370	2·61	2·7	755	2·87	8·33	0·078
1380	0·91	2·1	756	1·20	10·00	[0·060]

Tabelle 10.

Konzentration = 0·05-norm. = a = 5·6 ccm NO.

Zeit in Minuten	V in ccm	T	P	$V_{norm.} + 0·3$	X in ccm	K_2
			Versuch a.			
15	5·12	2·2	746	5·29	0·31	0·078
60	4·26	2·1	746	4·45	1·15	0·086
120	3·55	2·7	746	3·75	1·85	0·082
180	2·94	1·8	746	3·17	2·43	0·085
390	1·93	2·0	746	2·18	3·42	0·080
			Versuch b.			
20	4·95	5·1	746	5·07	0·53	0·105
60	4·28	5·7	746	4·42	1·18	0·089
120	3·55	5·4	746	3·72	1·88	0·084
180	2·92	3·7	746	3·13	2·47	0·088
420	1·88	2·5	746	2·13	3·47	0·078

Aus den Tabellen sieht man gleich, mit welch grosser Genauigkeit die Nitrometermethode arbeitet, indem innerhalb der parallelen Reihen nur äusserst selten Abweichungen grösser als 0·05 ccm vorkommen.

Sehen wir die Konstanten genauer an, so finden wir, dass ihre Grösse innerhalb der ca. drei ersten Viertel der Reaktion um den Wert 0·085 liegt, der bei den verschiedenen Konzentrationen wiederkehrt. Wird weiter graphisch die Zeit für 50 % Umsetzung interpoliert, so findet man:

für a = 0·2-norm. $t_{50\%}$ = 50 Minuten
„ a = 0·1- „ $t_{50\%}$ = 115 „
„ a = 0·05- „ $t_{50\%}$ = 230 „

oder ziemlich genau, dass $t_{50\%}$ umgekehrt proportional der Anfangskonzentration ist.

Es lässt sich deshalb nicht mehr bezweifeln, dass die Nitrierung des Nitrobenzols in konzentrierter Schwefelsäure eine bimolekulare Reaktion ist.

Merkwürdig scheint es doch, dass der Wert der Konstanten mit der Zeit sinkt, eine Tatsache, die beim 0·2-norm. Versuche am deutlichsten hervortritt. Die Ursache hierfür wird aber aus den mitgeteilten Resultaten deutlich. Es zeigt sich, dass die Salpetersäure nicht ganz verbraucht wird, die Reaktion also nicht ganz zu Ende läuft. Bei Anwendung einer Salpetersäurekonzentration von 0·2-norm. z. B. bleiben ca. 5·6 % der Säure unangegriffen. Dies widerspricht den oben mitgeteilten Versuchen bei 25°, bei denen (vgl. Tabelle 5) ein völliger Verbrauch der Säure erfolgt. Es ist wohl nicht anzunehmen, dass die

Reaktion bei 0° nicht zu Ende läuft, sondern zu einem Gleichgewicht zwischen Dinitrobenzol, Wasser, Nitrobenzol und Salpetersäure führt. Vielmehr dürfte der Grund für das abnorme Verhalten bei 0° darin zu suchen sein, dass bei der langen Dauer dieser Versuche ein merklicher Teil des Nitrobenzols sulfuriert und dadurch der Nitrierung entzogen wird. Der Temperaturkoeffizient der Nitrierung ist ein recht hoher. Aus den Werten für 0 und 25°, 0·085 und 1·5, ergibt es sich, dass die Geschwindigkeit für je 10° Temperaturintervall mehr als verdreifacht wird. Die Temperaturformel lautet aus diesen zwei Temperaturen berechnet:

$$K_t = K_0 \,.\, 3{\cdot}16^{\frac{t-t_0}{10}}.$$

Wenn die Sulfurierungsgeschwindigkeit des Nitrobenzols einen erheblich kleinern Temperaturkoeffizienten hat, so ist es möglich, dass bei 25° die Nitrierung praktisch zu Ende gegangen ist, ehe noch eine merkliche Menge Nitrobenzol sulfuriert ist, während bei 0° die Geschwindigkeiten näher beieinander liegen, und daher die Sulfurierung einen merklichen Teil des Nitrobenzols der Nitrierung entziehen kann. Die *m*-Nitrobenzolsulfosäure, das Sulfurierungsprodukt, wird nur äusserst langsam weiter nitriert werden. Die langsame Einführung einer zweiten Nitrogruppe in *m*-Nitrobenzolsulfosäure ist eine den Organikern schon lange bekannte Tatsache. Man vergleiche die Vorschriften zur Überführung von Mono- in Dinitrobenzolsulfosäure, die Limpricht[1]) und Sachsse[2]) anführen.

Die Reaktionsgeschwindigkeit in ihrer Abhängigkeit von der Stärke der Schwefelsäure. — Eine Frage, die vielleicht für die Technik Bedeutung erhalten könnte, ist noch unbeantwortet, nämlich, wie die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Zusammensetzung der als Medium dienenden Schwefelsäure variiert.

Um dies näher zu untersuchen, war es nötig, die Konzentration der reagierenden Stoffe konstant zu halten, während als Reaktionsmedien Schwefelsäuren von verschiedenem spez. Gewicht angewandt wurden. Um mir die Mühe zu sparen, jede Schwefelsäure von neuem aufs genaueste zu bestimmen, bereitete ich aus der gewöhnlichen von 1·839 spez. Gewicht gleich 95% H_2SO_4 eine 0·25-norm. HNO_3-Auflösung mit der früher erwähnten Salpetersäure, und wenn ich jetzt mit 0·1-norm. Konzentrationen experimentierte, war Raum für Wasser als Verdünnungsmittel vorhanden.

Im Laufe der Untersuchungen kam die Forderung, auch in konz.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **9**, **554**. [2]) Lieb. Ann. **188**, **144**.

Medium zu arbeiten. Deswegen nahm ich eine schwach rauchende Schwefelsäure, spez. Gewicht 1·85, Prozent $H_2SO_4 = 96{\cdot}6$, Prozent $SO_3 = 3{\cdot}4$ (SO_2 war nachweislich nicht vorhanden) und löste in dieser auch Salpetersäure zu 0·25-norm. Damit die Salpetersäure möglichst wenig Wasser mitbringen sollte, benutzte ich hier eine Säure von 1·48 spez. Gewicht gleich 86 % HNO_3. Eine stärkere stand mir nicht zur Verfügung.

Bei der Einstellung dieser Lösung zeigte sich eine Schwierigkeit, indem mit dem Nitrometer nicht mehr übereinstimmende Resultate zu erhalten waren, solange die Schwefelsäure zu konzentriert war, wie folgende Tabelle zeigt.

Tabelle 11.

Analysen von Salpetersäure in rauchender Schwefelsäure.

Probe-nummer	V in ccm	T	P	$V_{norm.} + 0{\cdot}3$	Als Spülschwefelsäure
1.	31·70	17·0	767	30·42	Schwach rauchende Säure. 3·4 % SO_3, spez. Gew. 1·85
2.	30·25	17·0	767	29·04	
3.	29·74	18·0	767	28·46	
4.	35·60	18·6	767	33·94	
5.	32·93	19·5	767	31·32	
6.	34·68	15·8	745	32·44	Schwefelsäure, spez. Gew. 1·839, 95 % H_2SO_4
7.	34·83	15·8	745	32·57	
8.	34·63	17·0	745	32·26	
9.	31·80	17·0	745	29·65	Schwach rauchende, 3·4 % SO_3
				$V_{norm.} + 0{\cdot}2$	
10.	36·00	17·0	765	34·31	Schwefelsäure, spez. Gew. 1·78
11.	35·37	15·0	768	34·08	
12.	35·63	16·0	768	34·23	

Die Werte Nr. 10—12 sind hier die richtigen, was die folgende Tabelle zeigen wird. Um die Sache näher zu untersuchen, wurde nämlich aus reinstem Salpeter von Kahlbaum, der scharf getrocknet wurde, durch Abwägen des Salzes eine genau 0·1-norm. Lösung in derselben schwach rauchenden Säure hergestellt. Hiervon wurden eine Reihe Analysen mit 5 ccm ausgeführt unter Anwendung verschiedener Spülschwefelsäuren, und wie aus Tabelle 12 hervorgeht, bekommt man erst dann das richtige Resultat, 11·2 ccm NO, wenn mit Schwefelsäure von 1·78 spez. Gewicht gespült wird. Diese Bedingung wurde natürlich später immer innegehalten, so oft in solcher Säure operiert ist[1]).

[1]) Nach Versuchen, die Herr M. Eckardt auf Veranlassung des Herrn Prof. Goldschmidt ausführte, vermag rauchende Schwefelsäure grosse Mengen Stickoxyd zu absorbieren. Lässt man in ein Nitrometer, in dem unter Anwendung gewöhnlicher konzentrierter Schwefelsäure Stickoxyd entwickelt worden ist, einige Tropfen stark anhydridhaltiger Säure eintreten, so findet augenblicklich eine starke Kontrak-



Tabelle 12.

Probe-nummer	V in ccm	T	P	$V_{norm.} + 0.3$	Als Spülschwefelsäure
1.	8·56	14·8	757	8·39	Schwach rauch. Schwefelsäure
2.	7·90	14·8	757	7·76	
				$V_{norm.} + 0.2$	
3.	10·44	14·8	757	10·06	Schwefelsäure, spez. Gew. 1·839
4.	10·34	14·8	757	9·97	
5.	11·20	14·2	761	10·86	Mischung von 10 ccm H_2O + 90 ccm Schwefelsäure, spez. Gew. 1·839
6.	11·31	14·2	761	10·97	
7.	11·48	14·5	765	11·17	20 ccm H_2O + 80 ccm Schwefels., spez. Gew. 1·839 = Schwefelsäure vom spez. Gew. 1·78
8.	11·53	16·0	765	11·16	

Dass bald 0·3, bald 0·2 ccm zum Normalvolumen addiert sind, hat seine Ursache darin, dass konzentriertere Schwefelsäure stärker absorbiert.

Im Besitze von 0·25-norm. Salpetersäurelösungen, sowohl in rauchender Schwefelsäure, wie in einer vom spez. Gewicht 1·839, war es möglich, durch Verdünnung mit Wasser Medien der verschiedensten Stärken zu benutzen. Der Wasserzusatz musste immer sowohl für die Salpetersäurelösung, wie für die Nitrobenzollösung von derselben Grösse sein, sonst würde bei der Mischung beider eine starke Wärmeentwicklung stattfinden, weil Säuren verschiedener Konzentrationen zusammentreffen würden. Die Bedingung wurde dadurch erfüllt, dass zwei 50 ccm Kolben benutzt und gleich viel Wasser in beide gefüllt wurden, wonach 40 ccm 0·25-norm. Salpetersäure in die eine, und Schwefelsäure fast bis zur Marke in die andere zugefügt wurden, entweder von der rauchenden oder von der 95%igen, immer aber in den beiden Kolben von derselben Art. Nach der Abkühlung wurde bis zur Marke mit Säure der schon benutzten Konzentration, aufgefüllt; gleichzeitig wurde aber 1·23 g Nitrobenzol gleich 1 ccm in den Kolben gebracht, in dem keine Salpetersäure war. Das Nitrobenzol war immer abgewogen. In dieser Weise wurden zwei Lösungen erhalten, nämlich 50 ccm 0·2-norm. Salpetersäure und 50 ccm 0·2-norm. organischer Substanz einem Medium von gleicher Stärke, so dass beim Vermischen keine Wärmeentwicklung durch Verdünnen statt hatte.

Wegen der starken Kontraktion beim Vermischen von Wasser und Schwefelsäure war es nicht möglich, eine Menge Schwefelsäure, die mit dem abgemessenen Volumen Wasser 100 ccm ausmachte, unter der Voraus-

tion des Gasvolumens statt, die zurückgeht, sobald sich die starke und schwache Säure vermischt haben.

setzung zu berechnen, dass das Volumen eine additive Eigenschaft war. Sie wurde deshalb durch Wägung ermittelt. In 100 ccm Kolben wurde dieselbe Menge Wasser gefüllt und bis zur Marke mit derselben Schwefelsäure, wie bei den respektiven Versuchen angewandt waren, aufgefüllt. Waren nun die Kolben sowohl voll wie leer gewogen, so gibt die Differenz das Gewicht von Schwefelsäure + Wasser. Da das Volumen des Wassers durch die Versuchsbedingungen bekannt ist, kennt man auch das Gewicht, und wenn dies abgezogen wird, erhält man das Gewicht der Schwefelsäure, die entweder rauchend oder 95 %ig ist, und deren Zusammensetzung schon genau ermittelt war. So liegen die notwendigen Daten vor, um die Menge H_2O und H_2SO_4 in jedem Reaktionsmedium zu berechnen.

Hierzu kommen weiter einzelne modifizierende Nebenumstände. Das Nitrobenzol addiert so zur Lösung sein Volumen ohne merkbare Kontraktion, weshalb von 100 ccm 1 ccm Schwefelsäure abzuziehen ist, oder das Gewicht eines Kubikzentimeters gleich dem spez. Gewicht der Säure ist von der beim Wägen bestimmten Menge abzuziehen. Ebenso bringt die Salpetersäure etwas Wasser mit. Die Menge dieses macht, in 100 ccm 0·1 norm. Lösung, 0·2 Normalitäten aus, wenn die 65 %ige Säure zur Herstellung benutzt war, und 0·06 Normalitäten, wenn eine 86 %ige Salpetersäure zur Anwendung kam. Die verschiedenen Wägungen waren bei Zimmertemperatur ausgeführt, während die Versuche bei 0 und 25° gemacht waren. Von der kleinen Ungenauigkeit, die hiervon verursacht ist, wurde doch abgesehen, ebenso von derjenigen, dass nicht reine Schwefelsäure und Wasser vorlagen, sondern, dass eine Spur Salpetersäure in ihnen aufgelöst war, was die Berechnung etwas modifizieren sollte.

Das approximative spezifische Gewicht des Reaktionsmediums nach der Verdünnung ist bei den einzelnen Versuchen auch angegeben. Der Wert dieses ist berechnet, indem vom Gewicht Wasser + Schwefelsäure, Volumen 100 ccm, das Gewicht eines Kubikzentimeters der angewandten Säure wegen des Nitrobenzols subtrahiert ist und dann mit 99 ccm dividiert wird.

Als erklärendes Beispiel diene folgende genaue Ausrechnung von Versuch 2 und Versuch 7.

Versuch 2.

Angewandt: 100 ccm Nitrierflüssigkeit, worin 20 ccm Wasser, oder 10 ccm in jedem 50 ccm-Kolben, und 1 ccm Nitrobenzol; Schwefelsäure vom spez. Gewichte 1·839 gleich 95 % H_2SO_4. Normalität Salpetersäure und Nitrokörper gleich 0·1.

20 ccm Wasser + Schwefelsäure (im ganzen 100 ccm) wogen 178·26 g.

Das spez. Gewicht der verdünnten Säure $= \frac{178{\cdot}26 - 1{\cdot}839}{99} = 1{\cdot}782$.

178·26 g — 20 g = 158·26 g Schwefelsäure, spez. Gewicht 1·839, wären benutzt, wenn nicht das Nitrobenzol das Volumen 1 ccm mit Beschlag belegte. Deshalb muss das Gewicht des entsprechenden Volumens Schwefelsäure gleich ihr spez. Gewicht abgezogen werden, und es wird sein:

158·26 g — 1·839 g = 156·42 g Schwefelsäure, spez. Gewicht 1·839, die mitgegangen ist. Dies enthält:

$$\frac{156{\cdot}42\,.\,95}{100} = 148{\cdot}6\text{ g } H_2SO_4 = 15{\cdot}16\text{-norm. } H_2SO_4$$

und: $$\frac{156{\cdot}42\,.\,5}{100} = 7{\cdot}82\text{ g Wasser.}$$

Zum Wasser kommen noch 20 g, zum Zwecke der Verdünnung, 0·34 g von der Salpetersäure hineingebracht, oder im ganzen:

28·16 g H_2O = 15·64-norm. H_2O.

Also: 1 Mol H_2SO_4 auf 1·03 Mole H_2O.

Versuch 7.

Angewandt: 100 ccm Nitrierflüssigkeit, worin 4 ccm Wasser, oder 2 ccm in jedem 50 ccm-Kolben, und 1 ccm Nitrobenzol; rauchende Schwefelsäure vom spez. Gewichte 1·85 gleich 96·6 % H_2SO_4 und 3·4 % SO_3. Normalität Salpetersäure und Nitrokörper gleich 0·1.

4 ccm Wasser + Schwefelsäure (im ganzen 100 ccm) wogen 184·56 g.

Das spez. Gewicht der verdünnten Säure $= \frac{184{\cdot}56 - 1{\cdot}85}{99} = 1{\cdot}846$.

Das Gewicht der verbrauchten rauchenden Säure ist gleich 184·56 g — 4 g — 1·85 g = 178·71 g und enthält:

$$\frac{178{\cdot}71\,.\,96{\cdot}6}{100} = 172{\cdot}63\text{ g } H_2SO_4 = 17{\cdot}61\text{-norm } H_2SO_4.$$

$$\frac{178{\cdot}71\,.\,3{\cdot}4}{100} = 6{\cdot}08\text{ g } SO_3 = 0{\cdot}76\text{-norm. } SO_3.$$

Zum Zwecke der Verdünnung sind 4 g Wasser gleich 2·22 Normalitäten zugesetzt, und von der Salpetersäure 0·06 Normalitäten mitgebracht, im ganzen 2·28 Normalitäten H_2O, welches mit SO_3 H_2SO_4 bildet, weswegen man als Totalgehalt 18·37 Norm. H_2SO_4 und 1·52 Norm. H_2O erhält.

Also: 1 Mol H_2SO_4 auf 0·08 Mole H_2O.

In den folgenden Untersuchungen ist die Konzentration der beiden reagierenden Stoffe 0·1-norm. Die Geschwindigkeitsmessungen sind ausgeführt sowohl bei 0°, wie bei 25°, und immer unter Anwendung des Nitrometers, indem bei der letztgenannten Temperatur Proben erst so spät genommen sind, dass die Nitrierung langsam genug verläuft.

Versuch 1.

Angewandt: 100 ccm Nitrierflüssigkeit, worin 1 ccm Nitrobenzol. Schwefelsäure vom spez. Gewichte 1·839.

Inhalt: 17·64 Norm. H_2SO_4 und 5·24 Norm. H_2O.

Also: 1 Mol H_2SO_4 auf 0·3 Mole H_2O.

Dies sind die oben mitgeteilten Versuche mit der gewöhnlichen Schwefelsäure, und als richtige Konstante wird betrachtet:

bei 25°: $K = 1{\cdot}5$, bei 0°: $K = 0{\cdot}085$.

Versuch 2.

Angewandt: 100 ccm Nitrierflüssigkeit, worin 20 ccm Wasser und 1 ccm Nitrobenzol; Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1·839. Das spez. Gewicht der verdünnten Säure gleich 1·782.

Inhalt: 15·16 Norm. H_2SO_4 und 15·64 Norm. H_2O.

Also: 1 Mol H_2SO_4 auf 1·03 Mole H_2O.

a. Messung bei 0°.

Zeit in Minuten	V in ccm	T	P	$V_{norm.} + 0{\cdot}3$	X in ccm	K_2
15	10·80	2·7	768	11·10	0·10	[0·006]
60	9·86	3·0	768	10·16	1·04	0·017

Als nach 120 Minuten die nächste Analyse ausgeführt werden sollte, war die Lösung gefroren. Die Gefrierpunktskurve der Schwefelsäure hat nämlich hier ein Maximum, das bei + 8° liegt, weshalb die Flüssigkeit unterkühlt war.

Als richtige Konstante wird der Wert 0·017 betrachtet, denn nach 15 Minuten war die Abnahme des Salpetersäuregehalts viel zu gering, um sicher zu sein.

b. Messung bei 25°.

Zeit in Minuten	V in ccm	T	P	$V_{norm.} + 0{\cdot}2$	X in ccm	K_2
60	5·60	18·0	733	5·27	5·93	0·19
120	3·65	17·0	733	3·51	7·69	0·18
370	1·67	15·8	732	1·72	9·48	0·15

Als richtige Konstante wird der Wert 0·18 betrachtet.

Versuch 3.

Angewandt: 100 ccm Nitrierflüssigkeit, worin 14 ccm Wasser und 1 ccm Nitrobenzol; Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1·839. Das spez. Gewicht der verdünnten Säure gleich 1·808.

Inhalt: 15·99 Norm. H_2SO_4 und 12·55 Norm. H_2O.

Also: 1 Mol H_2SO_4 auf 0·78 Mole H_2O.

a. Messung bei 0°.

Zeit in Minuten	V in ccm	T	P	$V_{norm.} + 0{\cdot}3$	X in ccm	K_2
20	7·20	— 2·0	762	7·57	3·63	0·24
60	4·17	— 1·5	762	4·50	6·70	0·25
150	2·19	— 0·5	762	2·50	8·70	0·23

Als richtige Konstante wird der Wert 0·24 betrachtet.

Versuch 4.

Angewandt: 100 ccm Nitrierflüssigkeit, worin 10 ccm Wasser und 1 ccm Nitrobenzol; Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1·839. Das spez. Gewicht der verdünnten Säure gleich 1·822.

Inhalt: 16·51 Norm. H_2SO_4 und 10·48 Norm. H_2O.

Also: 1 Mol H_2SO_4 auf 0·63 Mole H_2O.

Zeit in Minuten	V in ccm	T	P	$V_{norm.}+0·3$	X in ccm	K_2
			a. Messung bei 0°.			
20	6·42	4·8	767	6·67	4·53	0·34
60	3·75	5·3	767	4·01	7·19	0·29
120	2·29	5·3	767	2·57	8·63	0·28
400	0·63	4·5	767	0·93	10·27	0·28
			Parallelversuch zu a.			
20	6·62	5·7	760	6·79	4·41	0·32
60	3·91	5·7	760	4·13	7·07	0·28
120	2·35	5·7	760	2·60	8·60	0·28
370	0·93	5·0	757	1·21	9·92	0·22

Als richtige Konstante wird der Wert 0·28 betrachtet.

b. Messung bei 25°.

Zeit in Minuten	V in ccm	T	P	$V_{norm.}+0·2$	X in ccm	K_2
15	1·83	18·0	762	1·92	9·28	3·22

Versuch 5.

Angewandt: 100 ccm Nitrierflüssigkeit, worin 4 ccm Wasser und 1 ccm Nitrobenzol; Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1·839. Das spez. Gewicht der verdünnten Säure gleich 1·835.

Inhalt: 17·22 Norm. H_2SO_4 und 7·34 Norm. H_2O.

Also: 1 Mol H_2SO_4 auf 0·43 Mole H_2O.

a. Messung bei 0°.

Zeit in Minuten	V in ccm	T	P	$V_{norm.}+0·3$	X in ccm	K_2
20	8·45	−1·7	764	8·85	2·25	0·13
60	5·74	−1·5	764	6·10	5·10	0·14

Als richtige Konstante wird der Wert 0·14 betrachtet.

Versuch 6.

Angewandt: 100 ccm Nitrierflüssigkeit, worin 1 ccm Nitrobenzol; Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1·85, rauchende.

Inhalt: 18·11 Norm. H_2SO_4 und 0·72 Norm. SO_3.

Also: 1 Mol H_2SO_4 auf 0·04 Mole SO_3.

a. Messung bei 0°.

Zeit in Minuten	V in ccm	T	P	$V_{norm.} + 0{\cdot}3$	X in ccm	K_2
20	10·32	3·0	755	10·44	0·76	0·036

Nur mit der äussersten Vorsicht gelang das Probenehmen, bevor die Lösung erstarrte, denn auch bei dieser Zusammensetzung besitzt die Schwefelsäure ein Gefrierpunktsmaximum, das bei $+10{\cdot}5^0$ liegt, weshalb das Ganze unterkühlt war.

Als richtige Konstante wird doch der Wert 0·036 betrachtet, weil deutlich messbare Mengen umgesetzt waren.

b. Messung bei 25°.

Zeit in Minuten	V in ccm	T	P	$V_{norm.} + 0{\cdot}2$	X in ccm	K_2
30	6·99	17·0	751	6·70	4·50	0·22
60	4·95	17·0	751	4·80	6·40	0·22
390	1·46	18·0	751	1·55	9·65	0·16
1800	0·50	18·0	751	0·66	10·54	0·09

Als richtige Konstante wird der Wert 0·22 betrachtet.

Versuch 7.

Angewandt: 100 ccm Nitrierflüssigkeit, worin 4 ccm Wasser und 1 ccm Nitrobenzol; Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1·85, rauchende. Das spez. Gewicht der verdünnten Säure gleich 1·846.

Inhalt: 18·37 Norm. H_2SO_4 und 1·52 Norm. H_2O.

Also: 1 Mol H_2SO_4 auf 0·08 Mole H_2O.

a. Messung bei 0°.

Zeit in Minuten	V in ccm	T	P	$V_{norm.} + 0{\cdot}3$	X in ccm	K_2
20	9·95	1·0	753	10·12	1·08	0·053
60	8·60	1·5	753	8·77	2·43	0·046
120	7·20	1·7	753	7·39	3·81	0·043
180	6·26	1·7	753	6·46	4·74	0·041
450	3·80	÷ 1·0	753	4·08	7·12	0·039
1400	1·56	÷ 2·5	762	1·88	9·32	0·035

Als richtige Konstante wird der Wert 0·046 betrachtet.

Die oben mitgeteilten Versuche zeigen, dass die Geschwindigkeit mit der Stärke der Schwefelsäure bedeutend variiert, was noch deutlicher hervortritt, wenn die Beziehung zwischen der Grösse der Konstanten und der Zusammensetzung des Reaktionsmediums graphisch dargestellt wird, wie in Fig. 2.

Weiter geht hervor, dass nicht nur die Geschwindigkeit mit der Zusammensetzung des Mediums wechselt, sondern dass der Temperaturkoeffizient auch in hohem Masse davon abhängt, denn die Kurven schneiden einander. Aus Tabelle 13 sieht man, dass die Nitrierung von 6·1 bis 17·6 mal so schnell verläuft, je nach der benutzten Schwefelsäure, wenn die Temperatur von 0 bis auf 25° steigt.

Tabelle 13.

Mol H_2O oder SO_3 auf 1 Mol H_2O	K_2 für 0°	K_2 für 25°	$\frac{K_{25^0}}{K_{0^0}}$
0·04 SO_3	0·036	0·22	6·1
0·30 H_2O	0·085	1·50	17·6
0·63 „	0·280	3·22	11·5
1·03 „	0·017	0·18	10·6

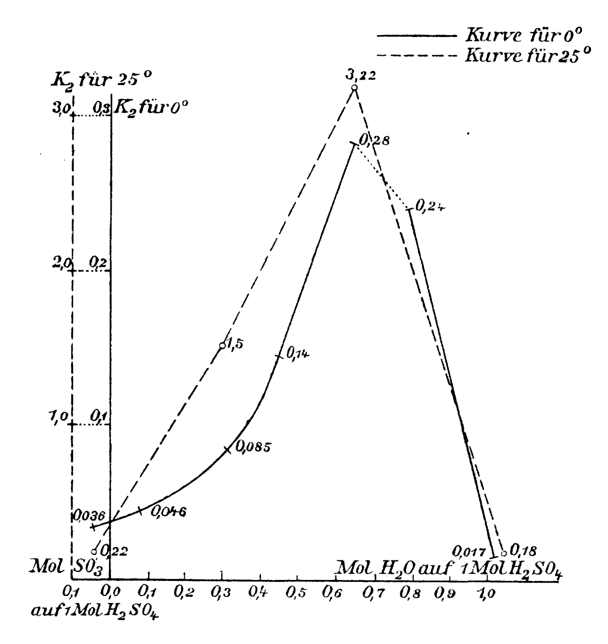


Fig. 2.

Dieser Unterschied ist so gross, dass er sich nicht von den möglichen Fehlern bei der Festlegung des Wertes der Reaktionskonstanten herschreiben lässt, obwohl sie ziemlich merkbare sein können; er muss vielmehr von in der Natur der Stoffe liegenden Ursachen entspringen.

Die erhaltenen Resultate ändern bedeutend die bis jetzt gehegten Meinungen, dass die Nitrierung ein Prozess ist, welcher um so schneller

verläuft, je stärker die als Lösungsmittel benutzte Schwefelsäure ist; es nimmt vielmehr die Geschwindigkeit innerhalb eines bestimmten Konzentrationsgebiets mit steigender Konzentration ab.

Die Erklärung für dies eigentümliche Maximum von Geschwindigkeit lässt sich nicht gut allein bei den reagierenden Stoffen, Nitrobenzol oder Säure, suchen, von denen speziell die Salpetersäure in verschiedenen Modifikationen, wie Doppelmolekülen, Einzelmolekülen oder Ionen, und möglicher Weise andern Formen vorliegen könnte, von welchen vielleicht nur die eine aktiv wäre. Denn es ist kaum denkbar, dass der Gleichgewichtszustand, der eintreten müsste, ein Maximum zeigen sollte, das nicht bei grösster Verdünnung oder stärkster Konzentration liegt.

Wahrscheinlicher scheint die Annahme zu sein, dass das Auflösungsmittel die wechselnden Geschwindigkeiten verursacht. Denn es ist nichts auffallendes darin, dass das Medium in höchstem Masse die chemischen Umlagerungen beeinflusst[1]), und die verschiedenen Verdünnungsgrade der Säure können als ebensoviele Medien betrachtet werden. Sehen wir die Schwefelsäure als primäre Ursache an, so ist es nicht mehr so schwierig zu verstehen, dass ihre Einwirkung nicht stetig proportional der Stärke ist, sondern ein Maximum hat, denn diese Eigenschaft könnte auch Maxima und Minima haben wie andere, z. B. der Gefrierpunkt, die Viskosität, wie Dr. Knietsch[2]) uns gezeigt hat.

Betrachten wir die von Knietsch gegebene Kurve, die die Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes von dem Wassergehalt der Schwefelsäure zum Ausdruck bringt, so sehen wir, dass einer Säure von der Zusammensetzung $H_2SO_4 . H_2O$ ein Maximum des Widerstandes, also ein Minimum der Leitfähigkeit entspricht. Der Widerstand sinkt, bis eine Zusammensetzung $2\,H_2SO_4 . H_2O$ erreicht ist, von wo an er wieder steigt, um bei einer Säure H_2SO_4 ein neues und viel stärker ausgeprägtes Maximum zu erreichen. Nun entspricht das von mir beobachtete Maximum der Nitrierungsgeschwindigkeit ungefähr einer Schwefelsäure $2\,H_2SO_4 . H_2O$, also einem Maximum der Leitfähigkeit. Man könnte daher auf einen Zusammenhang zwischen diesen beiden Grössen schliessen. Die grössere Leitfähigkeit der Schwefelsäure deutet auf stärkere elektrolytische Dissociation derselben, und man könnte daher an einen beschleunigenden Einfluss der Wasserstoffionen auf die Nitrierungsgeschwindigkeit denken. Je besser die Schwefelsäure leitet, um so grösser ist die Konzentration der Wasserstoffionen, und um so

[1]) Vgl. Menschutkin, Diese Zeitschr. **6**, 41 (1890).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 4069 (1901).



schneller verläuft die Nitrierung, beschleunigt durch diesen Katalysator. Man darf indessen nicht übersehen, dass die Leitfähigkeit sich lange nicht in so hohem Masse ändert, als die Reaktionsgeschwindigkeit. Wenn hier eine katalytische Beeinflussung durch $H^{\cdot}$-Ionen vorliegt, so kann dieselbe möglicherweise nicht die einzige Ursache des Maximums sein; vielleicht wirken noch andere unbekannte Faktoren mit.

Nitrierung des m-Dinitrobenzols. — Zum Schluss bedarf es des Beweises, dass im Nitrobenzol nur eine Nitrogruppe eintritt, denn sonst sind die frühern Berechnungen nicht stichhaltig.

Tabelle 14.

Konzentration der Säure = 0·4-norm. = a = 17·92 ccm NO
„ des Nitrobenzols = 0·1-norm. = b = 4·48 „ NO.

Zeit in Minuten	V in ccm	T	P	$V_{\text{norm.}} + 0{\cdot}2$	Unverbrauchte HNO_3 in Norm.
1·75	13·85	14·6	768	13·49	0·301
21·50	13·85	13·6	768	13·53	0·302
200·00	13·75	17·2	774	13·37	0·298
264·00	14·00	17·2	766	13·47	0·301

Bis t = 200 war Temp. 25°, nachher Temp. 46°. Probe 2 ccm.

Wie die Tabelle 14 zeigt, tritt selbst bei 46° und bei grösserer Konzentration der Salpetersäure als sonst nicht mehr als eine Nitrogruppe ein. Das heist: Die Bedingung ist vollkommen erfüllt.

2. Orientierende Untersuchungen über die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Natur der organischen Substanz.

Diese Versuche sind angestellt, um etwas über den Zusammenhang zwischen Konstitution und Nitrierungsgeschwindigkeit zu erfahren.

Stets wurde mit Lösungen in der gewöhnlichen 95%igen Schwefelsäure gearbeitet, und die reagierenden Substanzen waren gewöhnlich in gleicher Konzentration gegenwärtig. Nur bei den Nitranilinen wurde auch die Extraktionsmethode für die Analyse verwendet, sonst nur die Nitrometermethode. Die Temperatur ist bald 25, bald 46°. Nur in den günstigern Fällen habe ich die gebildeten Produkte untersucht, indem ich mich meistens damit begnügt habe, dass die Nitrogruppen nach der Regel von Hübner[1]) in Metastellung zu einer schon anwesenden eintreten, insofern diese Stellung nicht besetzt ist.

[1]) Lieb. Ann. **222**, 67: „Nitrogruppen vertreten im mononitrierten Benzol hauptsächlich H-Atome, welche zur Nitrogruppe in m-Beziehung stehen, und zwar unbekümmert um die vorhandene Methyl-, Amido- oder Carboxylgruppen, wenn die Meta-H-Atome noch nicht ersetzt sind.



Der Einfluss der Methylgruppe. — Welche Bedeutung die Einführung einer Methylgruppe ins Nitrobenzolmolekül besass, wurde unter Anwendung der drei Mononitrotoluole und 2, 4-Dinitrotoluol untersucht. Die drei ersten waren von Kahlbaum und zeigten sich als vollkommen rein. Das Dinitrotoluol war durch Nitrierung von *p*-Nitrotoluol in Schwefelsäure hergestellt und auch ganz rein. Die Konzentration war für alle 0·1-norm., die Temperatur 25°.

Nach sieben Minuten wurden bei den Monoderivaten 0·3—0·4 ccm Stickoxyd gefunden, dagegen bei Dinitrotoluol selbst nach drei Tagen noch 10·93 ccm. Werden diese Resultate mit den bei Nitrobenzol gefundenen verglichen, so finden wir, dass die Nitrierungsgeschwindigkeit durch die Einführung einer Methylgruppe stark zugenommen hat, aber doch nicht so stark, dass eine dritte Nitrogruppe mit messbarer Schnelligkeit bei 25° eintreten kann.

Bei *p*-Nitrotoluol wurde das Reaktionsprodukt untersucht, indem die Lösung in Eiswasser gegossen und der Niederschlag abfiltriert wurde. Er zeigt den Schmelzpunkt 71°, war also reines 2, 4-Dinitrotoluol. Bei *o*-Nitrotoluol wurde in derselben Weise der Schmelzpunkt 45—60° gefunden, weshalb man hier eine Mischung von 2, 6- und 2, 4-Dinitrotoluol, die resp. bei 60 und 71° schmelzen, annehmen muss. Bei der *m*-Verbindung verunglückte die Untersuchung.

Mit 2, 4-Dinitrotoluol führte ich auch eine Untersuchung bei 46° durch. Da die Lösungen bei Zimmertemperatur hergestellt waren, musste Rücksicht auf die Ausdehnung durch die Wärme genommen werden, weshalb die wahre Konzentration durch Analyse bestimmt wurde, ehe noch merkbare Mengen umgesetzt waren.

Tabelle 15.

Temperatur + 46°. 2, 4-Dinitrotoluol.

Konzentration = 0·097-norm. = a = 10·83 ccm NO.

Zeit in Stunden	V in ccm	T	P	$V_{norm.} + 0·2$	X in ccm	K_2
0·25	11·60	15·8	740	10·83	—	—
168	10·03	17·2	757	9·60	1·23	0·00786
334	8·75	15·9	768	8·57	2·26	0·00814
502	8·10	17·0	766	7·89	2·94	0·00765
670	7·67	17·0	733	7·16	3·67	0·00789

Bei 46° findet also Einwirkung statt, während bei Dinitrobenzol selbst mit 0·4-norm. Salpetersäure nichts merkbar war, wodurch der günstige Einfluss des Methyls bekräftigt wird. Diese Tatsache war schon



vorher bekannt, und Beilstein bespricht sie in seinem „Handbuch der organischen Chemie"[1]).

Ebenso wird bestätigt, dass die Nitrierung unter diesen Verhältnissen bimolekular verläuft, weil die für die zweite Ordnung berechneten Konstanten gut übereinstimmen, dagegen sind sie der Grösse nach mit den frühern nicht direkt vergleichbar, weil hier die Stunde als Zeiteinheit dient.

Der Einfluss der Halogene. — Es wurde versucht, die Wirkung eines Halogens festzulegen, indem *p*-Nitrobrombenzol zu diesem Zwecke hergestellt wurde; es zeigte sich aber als in Schwefelsäure zu schwer löslich und war deshalb unbrauchbar.

Der Einfluss der Carboxylgruppe. — Der Einfluss der Carboxyls wurde zuerst bei 25° geprüft mit Benzoesäure und den drei Mononitrobenzoesäuren in 0·1-norm. Konzentration. Nach sieben Minuten wurde bei der Benzoesäure 0·4 ccm NO gefunden, bei *m*- und *p*-Nitrobenzoesäure nach 50 Stunden 10·9, bzw. 11·0 ccm Stickoxyd, und bei der *o*-Verbindung nach 48 Stunden 10·17 ccm Gas.

Die Analysen zeigen also, dass die Carboxylgruppe die Geschwindigkeit vermindert, indem sämtliche Nitrosäuren viel langsamer reagieren als Nitrobenzol, ja eigentlich gar nicht messbar nitriert werden, mit Ausnahme der *o*-Säure. Das Carboxyl verhindert aber nicht so stark die Nitrierung wie die Nitrogruppe, denn die Benzoesäure reagiert augenblicklich. Gleichzeitig wird merkbar, dass der Einfluss von der relativen Stellung innerhalb des Moleküls abhängt, indem die *o*-Stellung deutlich weniger hemmend wirkt.

Um genauer hierüber informiert zu werden, wurde auch bei 46° operiert, wo eine messbare Umsetzung zu erwarten war. In Tabelle 16 hatte die Probe schon 48 Stunden bei 25° gestanden; hiervon rührt die kleine Anfangskonzentration her.

Tabelle 16.

Temperatur 46°. *o*-Nitrobenzoesäure.

Konzentration = 0·091-norm. = a = 10·17 ccm NO.

Zeit in Stunden	V in ccm	T	P	$V_{norm.} + 0·2$	X in ccm	K_2
0	10·75	15·5	745	10·17	—	—
170	7·30	13·5	760	7·16	3·01	0·0272
336	5·60	16·7	749	5·40	4·77	0·0288
504	4·68	15·7	740	4·51	5·66	0·0274
672	3·76	16·9	757	3·73	6·44	0·0282

[1]) Beilstein, Handbuch der org. Chemie, 3. Aufl. S. 79: „Je mehr Wasserstoff im Benzol durch Alkoholradikale vertreten sind, um so leichter und weiter geht die Nitrierung."

Tabelle 17.

Temperatur 46°. *o*-Nitrobenzoesäure.

Konzentration Salpetersäure = 0·2-norm. = a = 22·2 ccm NO

„ Nitrobenzoesäure = 0·1-norm. = b = 11·1 „ „

Zeit in Stunden	V in ccm	T	P	$V_{norm.} + 0{\cdot}2$	X in ccm	K_2
5	23·00	19·0	767	21·90	—	—
48	20·07	15·7	768	19·38	2·82	0·0327
172	15·95	16·5	765	15·34	6·86	0·0344
216	15·33	20·0	766	14·66	7·60	0·0340
382	13·53	16·0	733	12·53	9·67	0·0386

Tabelle 18.

Temperatur 46°. *m*-Nitrobenzoesäure.

Konzentration = 0·096-norm. = a = 10·70 ccm NO.

Zeit in Stunden	V in ccm	T	P	$V_{norm.} + 0{\cdot}2$	X in ccm	K_2
0·25	11·30	16·5	749	10·70	—	—
166	10·75	15·5	740	10·10	0·60	(0·00373)
337	9·72	17·5	757	9·30	1·40	0·00465
503	8·85	15·5	768	8·66	2·04	0·00498
671	8·49	19·5	766	8·19	2·51	0·00476

Tabelle 19.

Temperatur 46°. *p*-Nitrobenzoesäure.

Konzentration = 0·096-norm. = a = 10·70 ccm NO.

Zeit in Stunden	V in ccm	T	P	$V_{norm.} + 0{\cdot}2$	X in ccm	K_2
0·75	11·30	16·5	749	10·70	—	—
167	10·90	15·8	740	10·23	0·47	(0·00287)
336	9·67	17·5	757	9·25	1·45	0·00486
502	8·90	15·5	768	8·71	1·99	0·00474
670	8·35	18·5	766	8·08	2·62	0·00512

In Tabelle 17, wo Säure und Nitrobenzoesäure mit verschiedenen Konzentrationen auftreten, ist die Geschwindigkeitskonstante nach der modifizierten Formel berechnet:

$$k_2 = \frac{2{\cdot}302}{t(a-b)} \log \frac{(a-x)b}{(b-x)a}.$$

Da die erste Probe erst nach fünf Stunden genommen werden konnte, ist die Anfangskonzentration durch Extrapolation festgestellt, und die Normalität ist wegen der Unsicherheit dieser Operation rund 0·2-norm., bzw. 0·1-norm. gesetzt.



Die oben mitgeteilten Ergebnisse zeigen noch deutlicher, dass die Carboxylgruppe hemmend wirkt, aber nicht so stark wie eine Nitrogruppe, denn hier findet doch eine Einwirkung statt, während bei *m*-Dinitrobenzol keine nachweisbar war. Gleichzeitig sieht man, dass das Carboxyl meta- oder paragestellt gleich stark hindert, und zwar etwa sechsmal so stark wie in *o*-Stellung. Bei *o*-Nitrobenzoesäure kann aber die neue Gruppe nach Hübners Regel an zwei Stellen eintreten, nämlich sowohl an Para- wie an zweiter Orthostellung, weshalb die Konstante sich aus k_{ortho} und k_{para} zusammensetzt.

Weiter wird bestätigt, dass der Nitrierungsprozess nicht bloss für Nitrobenzol, sondern auch für diese Substanzen in konzentrierter Schwefelsäure von zweiter Ordnung ist, denn die Konstanten stimmen so gut, wie man erwarten kann, wenn man bedenkt, dass in der Zeiteinheit nur sehr wenig umgesetzt wird.

Mehr zufällig machte ich auch einen Versuch mit Phenylessigsäure, weil sie gerade ganz rein vorhanden war, und habe gefunden, dass die Wirkung des Carboxyls hier mehr hervortritt, wo es in der Seitenkette ist; denn während Benzoesäure augenblicklich nitriert wird, blieben hier selbst nach 45 Minuten 9 % Salpetersäure unverbraucht zurück.

Tabelle 20.

Temperatur 25°. Phenylessigsäure.
Konzentration = 0·1-norm. = a = 11·2 ccm *NO*.

Zeit in Minuten	V in ccm	T	P	$V_{norm.} + 0{\cdot}2$
8	1·16	17·4	752	1·28
45	0·83	17·2	752	0·97
360	Spur	—	—	—

Beruht die hemmende Wirkung des Carboxyls auf seinem sauern Charakter, so muss sie abgeschwächt werden, wenn die Säure in Ester übergeführt wird. Um diese Voraussetzung zu prüfen, machte ich einen Versuch mit dem Phenylessigsäureäthylester und fand eine Bestätigung dieser Vermutung, indem nach sieben Minuten nur 0·4 ccm Gas gefunden wurde.

Der Einfluss der Amidogruppe. — Höchst merkwürdige Verhältnisse wurden bei der Nitrierung des *p*-Nitranilins gefunden, eines Stoffes, mit dem ich viele Versuche nach der Extraktionsmethode ausgeführt habe, ehe ich noch mit Nitrobenzol angefangen hatte, bis es sich zeigte, dass der Prozess in diesem Falle zu kompliziert verlief. Die Amidogruppe bewirkt nämlich, dass nicht bloss eine Nitrogruppe in den beiden noch

unbesetzten m-Stellungen eintritt, sondern zwei, wodurch aus einem Teil der Base Pikramid entsteht. Und es scheint, als ob die dritte Nitrogruppe noch schneller eintritt als die zweite, wie untenstehende Versuche erkennbar machen. Diese sind mit ganz reinen Substanzen von Kahlbaum ausgeführt.

Tabelle 21.
Temperatur 25°. p-Nitranilin.
Konzentration = 0·1-norm. = a = 11·2 ccm NO.

Zeit in Minuten	V in ccm	T	P	$V_{norm.} + 0·2$	X in ccm	K_2
10	6·02	16·5	765	5·91	5·29	0·895
40	1·65	16·3	765	1·77	9·43	1·330
350	0·90	16·3	765	1·05	10·15	0·376

Nach 350 Minuten wurde die Lösung in Soda und Eis gegossen. Der Niederschlag war stark gelb, schmolz zwischen 172—183°. Aus Alkohol umkristallisiert, erhielt man braune Nadeln, Schmelzpunkt 182—186°.

Da Dinitranilin sich leichter nitrierbar zeigt als das Monoderivat, muss bei Behandlung der letztgenannten Substanz sowohl Di-, wie Trinitranilin sich bilden. Das ist auch der Fall, wie man aus den Untersuchungen der gebildeten Verbindungen sieht, denn sie schmelzen

Tabelle 22.
Temperatur 25°. 2,4-Dinitranilin.
Konzentration = 0·1-norm. = a = 11·2 ccm NO.

Zeit in Minuten	V in ccm	T	P	$V_{norm.} + 0·2$	X in ccm	K_2
10	2·93	18·0	746	2·90	8·30	2·86
40	1·96	18·0	746	2·01	9·19	1·14
155	1·75	19·2	746	1·81	9·39	0·34
390	1·75	19·0	746	1·81	9·39	—
Parallelversuch.						
10	2·80	16·6	765	2·86	8·34	2·92
40	1·95	16·5	765	2·05	9·15	1·12
360	1·55	18·8	768	1·67	9·53	—

zwischen 172—186°, während reiner Dinitrokörper bei 178° und reines Pikramid bei 188°[1]) schmelzen. Pikramid oder Trinitranilin muss also mit Leichtigkeit durch direkte Nitrierung des Anilins in schwefelsaurer Lösung hergestellt werden können, während man bis jetzt einen müh-

[1]) Beilstein: Handb. d. org. Chemie, Supplementband II, S. 143.

samen Umweg über Pikrylchlorid[1]) oder andern ähnlichen Verbindungen gemacht hat; wir haben also für diesen Stoff eine neue und einfache Synthese. Um diese Tatsache noch zu bestätigen, wurden 200 ccm Lösung, die vier Tage bei 25° gestanden hatten, und in denen *p*-Nitranilin 0·15-norm. und die Salpetersäure 0·38-norm. waren, in Eiswasser und Soda gegossen. Spätere Versuche gaben 10 bis 15 Minuten als genügende Reaktionszeit. Der Niederschlag wurde aus Alkohol umkristallisiert, wodurch der am schwersten lösliche Körper als kleine gelbe Nadeln, Schmelzpunkt 188°, ausfiel, die durch Reduktion nach Limpricht analysiert wurden.

Nr. 1. 0·1578 g Substanz, die als Pikramid 0·0955 g NO_2, als Dinitranilin 0·0793 g NO_2 enthalten soll, brauchte 248·4 ccm 0·05-norm. J, welche 0·0951 g NO_2 entsprechen.

Nr. 2. 0·1414 g Substanz, die als Pikramid 0·0856 g NO_2, als Dinitranilin 0·0711 g NO_2 enthalten soll, brauchte 211·0 ccm 0·05-norm. J, welche 0·0800 g NO_2 entsprechen.

Die Analysenresultate zeigen also deutlich, dass Pikramid gebildet ist.

Weiter wird der Nitrierungsprozess bei den Nitranilinen dadurch kompliziert, dass aller Wahrscheinlichkeit nach eine ziemlich rasche Sulfurierung stattfindet. Denn bei *p*-Nitranilin macht die Reaktion scheinbar halt, wenn zwei Drittel umgesetzt sind, insofern nach der Extraktionsmethode gemessen wird, während eine Analyse im Nitrometer zeigt, dass alle Salpetersäure weg ist; dies lässt sich am einfachsten durch die Annahme einer Sulfurierung erklären; denn dann wird die Sulfosubstanz, weil nicht extrahierbar in alkalischer Lösung, nicht mitreduziert.

Eine vollgültige Berechnung der Geschwindigkeitskoeffizienten lässt sich natürlich nicht machen, solange die Nebenreaktionen nicht gemessen sind. So viel lässt sich aber doch aus den nach der einfachen Formel berechneten Konstanten sehen, dass man wohl sagen kann, dass die Nitrierungsgeschwindigkeit für Nitranilin von derselben Grössenordnung wie die des Nitrobenzols ist.

Der Einfluss der Kondensation des Benzolmoleküls. — Um schliesslich darüber orientiert zu werden, welchen Einfluss eine Vergrösserung des Benzolringes mitführte, wurde ein Versuch mit α-Nitronaphtalin gemacht. Diese Verbindung war nach den Vorschriften

[1]) Pisani: Lieb. Ann. **92**, 326 (1854). — Bamberger und Müller: Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 107 (1900).

von Beilstein und Kuhlberg[1]) hergestellt und gereinigt, der Schmelzpunkt lag bei 58°. Die Konzentration war 0·1-norm., die Temperatur 25°. Nach sieben Minuten gab eine Probe im Nitrometer kein Gas. Die Nitrierung verläuft also, wie zu erwarten war, hier viel schneller als bei dem entsprechenden Benzolderivat.

Die Untersuchung der Dinitronaphtaline, die von grossem Interesse schien, gelang nicht, weil diese Körper in konzentrierter Schwefelsäure nicht löslich genug waren.

III. Versuche über die Nitrierung von Phenol und p-Kresol in wässeriger Lösung.

Die Versuche in wässeriger Lösung wurden vor den eben beschriebenen in Schwefelsäure ausgeführt. Sie nahmen sehr viel Zeit in Anspruch, ohne aber zu einer Aufklärung der Reaktionsverhältnisse zu führen. Es zeigten sich hierbei einige auffällige Erscheinungen, die ich nicht zu erklären imstande bin, die mir aber interessant genug erscheinen, um sie mitzuteilen.

Die Darstellung von Mononitrophenolen nach den üblichen Methoden ist eine Operation, die nicht ganz glatt verläuft. So erhält man z. B. nach Gattermanns „Praxis des organischen Chemikers" aus 50 g Phenol ca. 30 g *o*-Nitrophenol und 5—10 g *p*-Nitrophenol, während theoretisch 74 g Mononitrophenol entstehen sollten. Auch bei meinen Versuchen, die meist mit 0·1-norm. Phenollösungen ausgeführt wurden, entstanden Nebenprodukte. Die Isolierung der Produkte erfolgte hier in der Weise, dass die Reaktionsmischungen zunächst zwölfmal mit Äther extrahiert wurden. Hierbei blieb eine schwarze, feste, poröse Masse zurück, die in starkem Alkali löslich war und durch Säuren daraus wieder ausgefällt wurde. Sie liess sich nicht in kristallisierte Form bringen.

Der ätherische Auszug wurde durch Verdunsten vom Äther befreit und der Rückstand mit Wasserdampf destilliert. Es ging hierbei *o*-Nitrophenol über, während aus dem Rückstand *p*-Nitrophenol durch sein schwer lösliches Natriumsalz isoliert werden konnte.

Das Auftreten des schwarzen Nebenproduktes neben den Nitrophenolen beweist, dass die Reaktion nicht einheitlich verläuft. Wie weiter unten gezeigt werden wird, verläuft neben der Nitrierung gleichzeitig eine Oxydation, was sich durch das Auftreten von salpetriger

[1]) Lieb. Ann. **169**, 83 (1873).

Säure in der Reaktionsmischung zu erkennen gibt. Die salpetrige Säure ist indessen erst gegen das Ende der Reaktion in halbwegs grösserer Menge vorhanden. Der Fortschritt der Reaktion lässt sich daher mit genügender Genauigkeit durch Titration der Salpetersäure bestimmen.

Dass im wesentlichen ein Mol Phenol mit einem Mol Salpetersäure reagiert, geht auch daraus hervor, dass die Abnahme der Salpetersäure niemals grösser als einem Mol entsprechend ist. Wenn ungefähr drei Viertel der einer Mononitrierung entsprechenden Säure verbraucht ist, wird die Reaktion so verlangsamt, dass sie praktisch als stillstehend angesehen werden kann.

Auch für *p*-Kresol gelten, wie wir später sehen werden, ungefähr dieselben Betrachtungen.

1. Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit unter Anwendung von Phenol.

Beschreibung der Methode. — Phenol ist in Wasser genügend löslich. Dagegen sind die gebildeten Reaktionsprodukte schlecht löslich und fallen während der Reaktion bald als eine Schmiere aus. Da die Reaktion aber nicht umkehrbar ist, kann dies keine grössere Rolle spielen, [wenn nicht zu viel benutzt wird. Ich habe deshalb gewöhnlich mit 0·1-norm. Phenol gearbeitet und gefunden, dass hierzu am besten 0·6-norm. Salpetersäure passt. Die Reaktion wurde von Zeit zu Zeit durch Titration der Säure gemessen, und die Anfangskonzentration gleichfalls durch Titrieren zur Zeit 0 bestimmt. Die Resultate sind in 0·1-norm. Alkali angegeben. Die Proben waren der Grösse nach 10 ccm und wurden in überschüssigem Alkali gebracht, wodurch jede weitere Reaktion verhindert wurde. Dann wurde mit Salzsäure zurücktitriert, und weil Nitrophenole durch den Prozess selber entstehen, musste das stark sauere Lakmoid Anwendung finden als Indikator. Doch war die Reaktionsflüssigkeit zu stark gefärbt, so dass der Farbenumschlag nicht deutlich war. Deswegen wurde durch Tüpfelreaktion auf Lakmoidpapier nachgeholfen. Wie die spätern Messungen zeigen werden, stimmen die Parallelreihen öfters schlecht überein, geben uns aber doch qualitative Regeln für den Reaktionsverlauf.

Für die Messungen wurden reines, kristallisiertes Phenol und eine Mutterlösung der Salpetersäure benutzt, die in 4·0-norm. Lösung 0·0002—0·0001-norm. HNO_2 enthielt, kolorimetrisch nach Erdmann[1]) bestimmt. Die Versuche sind alle im Thermostaten bei 25° ausgeführt,

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 210 (1900).

und die Reaktionsflüssigkeit, die sich in dichtschliessenden Kolben befand, war die erste Zeit ganz farblos; dann wurde sie immer brauner, indem gleichzeitig Flocken unlöslicher Substanz ausfielen. Zuletzt war alles tief rot gefärbt, während die Flocken sich am Boden zu einer Schmiere gesammelt hatten.

In den folgenden Tabellen ist:

a = Konzentration der Salpetersäure, in Normalitäten,

b = Konzentration des Phenols, in Normalitäten.

Die Normalität der verschiedenen andern Stoffe, die Anwendung fanden, ist durch „N" mit der chemischen Formel als Index ausgedrückt. Die umgesetzte Menge X ist durch Subtraktion der jeweils ausgeführten Bestimmungen von der Anfangskonzentration gefunden. Das bei der Titration verbrauchte Alkali ist unter „ccm 0·1 Alk." angegeben.

Die Reaktionsart. Der Einfluss der Salpetersäure- und Phenolkonzentration. — Schon die ersten Messungen zeigten, dass die Nitrierung von Phenol in wässeriger Lösung kein einfach verlaufender Prozess war, wie die Tabelle 23 zeigt.

Die gefundenen Werte, wie auch die damit konstruierte Kurve, zeigen uns ein deutliches Bild einer „autokatalytisch" verlaufenden Reaktion. Der Salpetersäureverbrauch gibt weiter an, dass hauptsächlich nur eine Nitrogruppe eingetreten ist. Nach 5760 Minuten war eine äusserst schwache Gasentwicklung in der Pipette beim Aufsaugen merkbar, was darauf deutet, dass die Salpetersäure auch oxydierend wirkt, aber nur ganz schwach, sonst wäre mehr Gas zu erwarten.

Tabelle 23.

$a = 0{\cdot}6$ $b = 0{\cdot}1$

Zeit in Minuten	ccm 0·1 Alk. (a)	X (a)	ccm 0·1 Alk. (b)	X (b)	ccm 0·1 Alk. (c)	X (c)	Mittel X
5	59·3	0·0	60·4	0·0	59·3	0·0	0·0
180	59·2	0·1	60·2	0·2	59·2	0·1	0·1
450	59·0	0·3	60·3	0·1	59·2	0·1	0·2
1440	56·6	2·7	57·7	2·7	56·8	2·5	2·6
2820	51·6	7·7	52·7	7·7	51·6	7·7	7·7
5760	50·9	8·4	51·4	9·0	50·7	8·6	8·7

Die weitern Tabellen zeigen noch grössere Komplikationen, indem die Geschwindigkeit mit steigender Phenolkonzentration abnimmt. Das war die Ursache, dass jetzt alles mögliche experimentell untersucht wurde, was vielleicht hierfür eine Aufklärung geben konnte.

Tabelle 24.

$a = 0.8 \quad b = 0.1$

Zeit in Minuten	ccm 0·1 Alk.	X
5	78·6	0·0
60	78·6	0·0
120	78·0	0·6
180	76·9	1·7
480	72·1	6·5
1500	70·0	8·6
5790	69·5	9·1

Tabelle 25.

$a = 0.6 \quad b = 0.075$

Zeit in Minuten	ccm 0·1 Alk.	X
5	59·2	0·0
210	59·1	0·0
520	57·7	1·5
1440	53·5	5·7
4320	53·2	6·0
7220	52·6	6·6

Tabelle 26.

$a = 0.6 \quad b = 0.05$

Zeit in Minuten	ccm 0·1 Alk.	X
5	59·1	0·0
210	58·8	0·3
450	57·4	1·7
520	56·9	2·2
1440	55·1	4·0
2850	54·5	4·6

Tabelle 27.

$a = 0.6 \quad b = 0.2$

Zeit in Minuten	ccm 0·1 Alk.	X
5	59·2	0·0
4200	59·0	0·2

Der Einfluss des Dissociationsgrades der Salpetersäure. — Die nächste Frage, die ich mir stellte, war, wie mit der Salpetersäure gleichionige Stoffe wirkten. Solche Stoffe müssen ja die Dissociation der Säure etwas zurückdrängen.

Tabelle 28. Kaliumnitrat.

$a = 0.6 \quad b = 0.1 \quad N_{KNO_3} = 0.6$

Zeit in Minuten	a. ccm 0·1 Alk.	a. X	b. ccm 0·1 Alk.	b. X	c. ccm 0·1 Alk.	c. X	Mittel X
5	59·3	0·0	59·5	0·0	59·1	0·0	0·0
120	58·8	0·5	58·8	0·7	58·7	0·4	0·5
420	56·6	2·7	56·3	3·2	57·0	2·1	2·7
1380	51·4	7·9	51·2	8·3	51·6	7·5	7·9
2820	50·3	9·0	50·6	8·9	50·4	8·7	8·9

Tabelle 29. Natriumnitrat.

$a = 0.6 \quad b = 0.1 \quad N_{NaNO_3} = 0.6$

Zeit in Minuten	ccm 0·1 Alk.	X	ccm 0·1 Alk.	X	Mittel X
5	59·5	0·0	59·1	0·0	0·0
120	58·2	1·3	58·4	0·7	1·0
420	52·8	6·7	53·5	5·6	6·2
1380	51·1	8·4	50·7	8·4	8·4
2820	50·7	8·8	49·9	9·2	9·0

Tabelle 30.

Kaliumnitrat.

$a = 0{\cdot}6 \quad b = 0{\cdot}1 \quad N_{KNO_3} = 0{\cdot}3$

Zeit in Minuten	ccm 0·1 Alk.	X
5	59·2	0·0
420	57·9	1·3
1380	52·4	6·8
2850	50·6	8·6

Tabelle 31.

Natriumnitrat.

$a = 0{\cdot}6 \quad b = 0{\cdot}1 \quad N_{NaNO_3} = 0{\cdot}3$

Zeit in Minuten	ccm 0·1 Alk.	X
5	59·2	0·0
120	58·9	0·3
420	57·1	2·1
1380	52·0	7·2
2820	51·2	8·0

Tabelle 32.

Strontiumnitrat.

$a = 0{\cdot}6 \quad b = 0{\cdot}1 \quad N_{Sr(NO_3)_2} = 0{\cdot}6$

Zeit in Minuten	ccm 0·1 Alk.	X
5	59·3	0·0
120	58·7	0·6
420	53·5	5·8
1450	51·0	8·3
2900	50·2	9·1

Tabelle 33.

Strontiumnitrat.

$a = 0{\cdot}6 \quad b = 0{\cdot}1 \quad N_{Sr(NO_3)_2} = 0{\cdot}6$

Zeit in Minuten	ccm 0·1 Alk.	X
5	59·5	0·0
120	59·2	0·3
420	57·2	2·4
1400	52·7	6·8
2900	50·6	8·9

Tabelle 34.

Schwefelsäure.

$a = 0{\cdot}6 \quad b = 0{\cdot}1 \quad N_{H_2SO_4} = 0{\cdot}6$

Zeit in Minuten	ccm 0·1 Alk.	X
5	119·2	0·0
135	118·8	0·4
420	116·7	2·5
1400	111·4	7·8
2850	110·6	8·6

Tabelle 35.

Schwefelsäure.

$a = 0{\cdot}6 \quad b = 0{\cdot}1 \quad N_{H_2SO_4} = 0{\cdot}3$

Zeit in Minuten	ccm 0·1 Alk.	X
5	90·2	0·0
180	89·8	0·4
420	88·8	1·4
1400	82·2	8·0
2850	81·7	8·5

Ich möchte ausdrücklich darauf aufmerksam machen, dass die Normalität der mehrwertigen Verbindungen nach dem Äquivalentgewicht berechnet ist.

Wie man jetzt sieht, nimmt die Geschwindigkeit beim Zusatz aller dieser Stoffe zu, so dass es scheint, dass der nicht dissociierte Anteil der Säure der wirksame ist. Merkwürdiger ist es, dass Stoffe, wie Kalium- und Natriumnitrat, die sonst sowohl rein chemisch, wie in bezug auf die elektrolytische Dissociation so grosse Übereinstimmung zeigen, hier sehr verschieden wirken. Wir sind also gezwungen, den Körpern eine spezifische Nebenwirkung zuzuschreiben, um so mehr, als wir sehen, dass Strontiumnitrat sich dem Natriumsalz und die Schwefel-

säure sich dem Kaliumsalz anschliesst. Der Unterschied wird später durch kolorimetrische Messungen bekräftigt. Das Natrium- und Kaliumsalz waren vollkommen rein und wurden für jeden Parallelversuch von neuen Portionen durch mehrmalige Umkristallisation hergestellt.

Der Einfluss der salpetrigen Säure. — Es ist schon erwähnt, dass die benutzte Salpetersäure etwas salpetrige Säure enthielt. Es war jetzt zu untersuchen, ob diese Verunreinigung von Einfluss sein konnte, und wie die Messungen zeigen, muss man ihr wohl einen katalytischen Einfluss beilegen, denn sehr kleine Mengen vergrössern schon bedeutend die Nitrierungsgeschwindigkeit.

Tabelle 36.
Natriumnitrit.
$a = 0{\cdot}6$ $b = 0{\cdot}1$ $N_{NaNO_2} = 0{\cdot}0008$

Zeit in Minuten	ccm 0·1 Alk.	X
5	58·9	0·0
120	58·7	0·2
450	57·8	1·1
1440	51·8	7·1
2850	51·2	7·7

Tabelle 37.
Natriumnitrit.
$a = 0{\cdot}6$ $b = 0{\cdot}1$ $N_{NaNO_2} = 0{\cdot}0004$

Zeit in Minuten	ccm 0·1 Alk.	X
5	58·9	0·0
120	58·8	0·1
450	58·2	0·7
1440	52·4	6·5
2850	50·9	8·0

Sehr grosse Mengen Natriumnitrit brachten die Reaktion, wie ein Versuch zeigte, fast augenblicklich bis zu ihrem Ende.

Weil die Salpetersäure selbst sehr kleine Mengen dieses Katalysators enthält, sind die bis jetzt gefundenen Werte nicht das wahre Resultat der Einwirkung von Säure und Phenol.

2. Untersuchungen über die Wirkungsweise der salpetrigen Säure bei Anwendung von Phenol.

Die kolorimetrische Messmethode. — Wir haben gefunden, dass die Nitrierung von Phenol in wässeriger Lösung ein komplizierter, autokatalytischer Prozess, und dass die salpetrige Säure ein starker Katalysator ist. Gleichzeitig haben wir gewisse Erscheinungen beobachtet, die dahin zu deuten waren, dass etwas Salpetersäure reduziert wird.

Es war deshalb von grossem Interesse, zu untersuchen, ob wirklich salpetrige Säure während der Reaktion in der Nitrierflüssigkeit gebildet wurde, denn in diesem Falle wäre die Autokatalyse erklärt.

Für das Erkennen und Bestimmen der salpetrigen Säure wurde wegen ihrer grossen Empfindlichkeit eine von H. Erdmann[1]) angegebene kolorimetrische Methode benutzt.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **33,** 210 (1900).

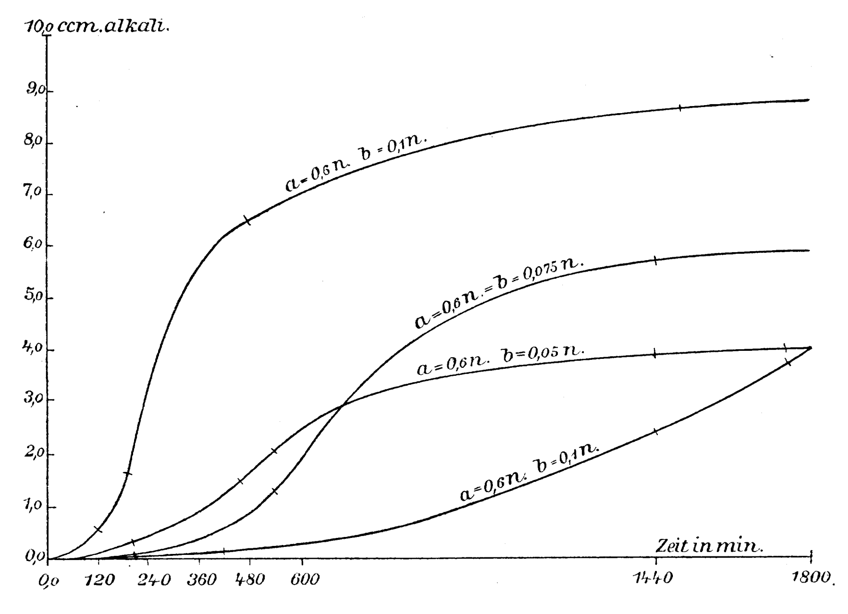

10,0 ccm. alkali.
9,0
8,0
7,0
6,0
5,0
4,0
3,0
2,0
1,0
0,0
a = 0,6 n. b = 0,1 n.
a = 0,6 n. = b = 0,075 n.
a = 0,6 n. b = 0,05 n.
a = 0,6 n. b = 0,1 n.
Zeit in min.
0,0
120
240
360
480
600
1440
1800.

Fig. 3.

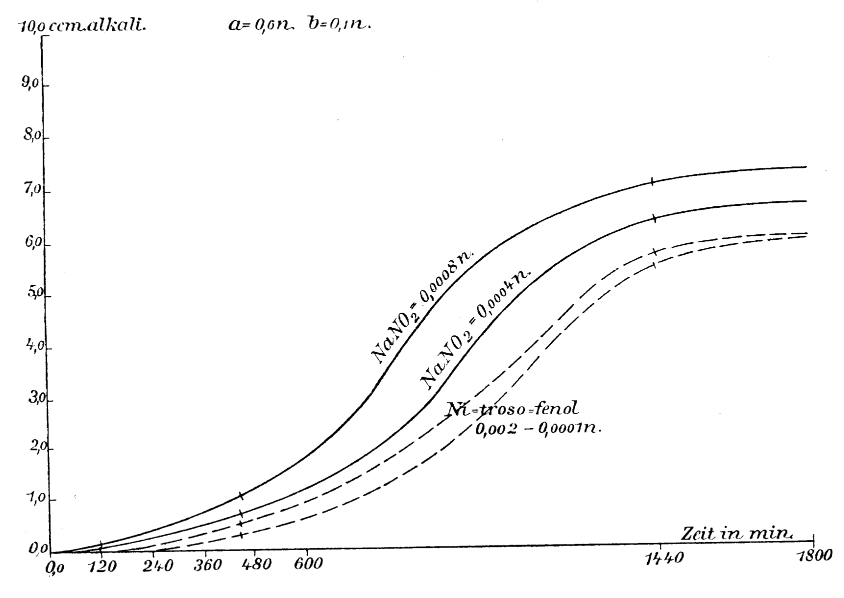

10,0 ccm. alkali.
a = 0,6 n. b = 0,1 n.
9,0
8,0
7,0
6,0
5,0
4,0
3,0
2,0
1,0
0,0
NaNO2 = 0,0008 n.
NaNO2 = 0,0004 n.
Ni-troso-fenol
0,002 – 0,0001 n.
Zeit in min.
0,0
120
240
360
480
600
1440
1800

Fig. 4.

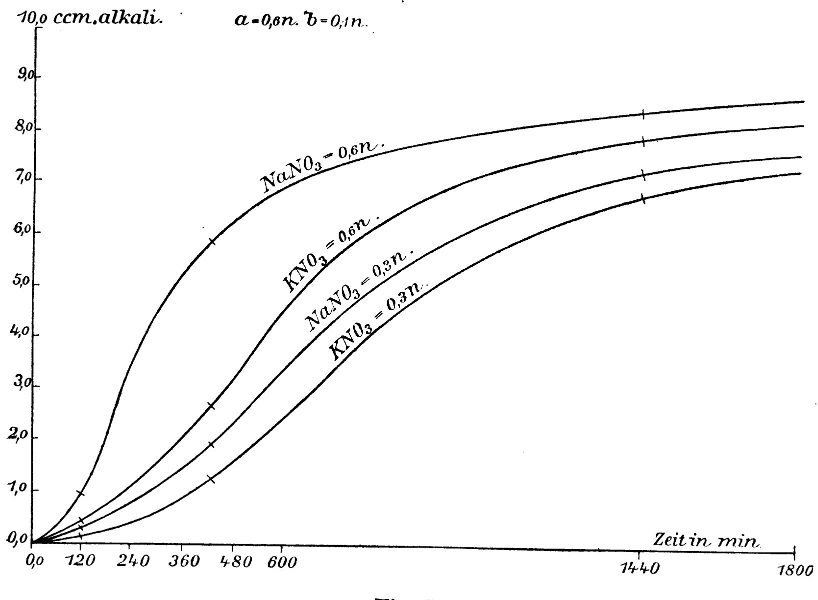

10,0 ccm. alkali.
a = 0,6n. b = 0,1n.
9,0
8,0
7,0
6,0
5,0
4,0
3,0
2,0
1,0
0,0
NaNO3 = 0,6n.
KNO3 = 0,6n.
NaNO3 = 0,3n.
KNO3 = 0,3n.
Zeit in min.
0,0
120
240
360
480
600
1440
1800

Fig. 5.

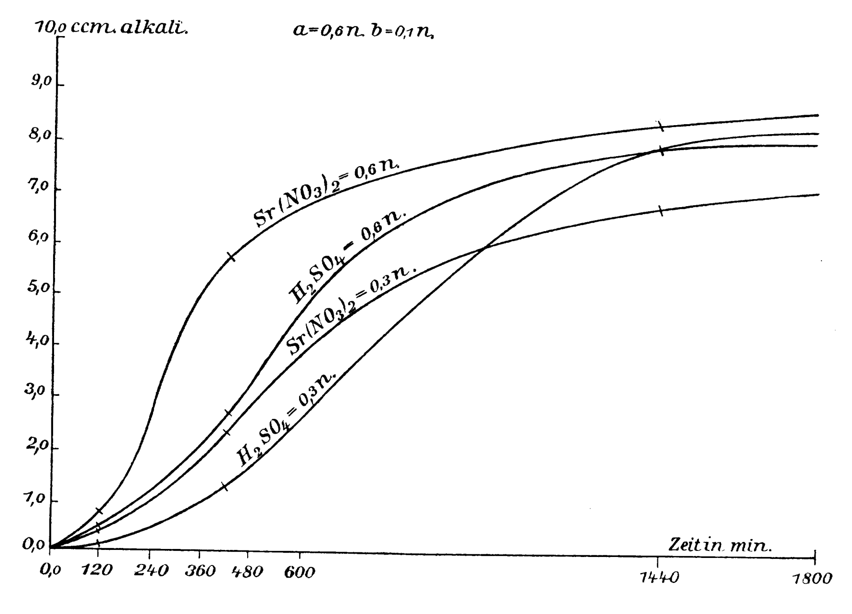

10,0 ccm. alkali.
a = 0,6n. b = 0,1n.
9,0
8,0
7,0
6,0
5,0
4,0
3,0
2,0
1,0
0,0
Sr(NO3)2 = 0,6n.
H2SO4 = 0,6n.
Sr(NO3)2 = 0,3n.
H2SO4 = 0,3n.
Zeit in min.
0,0
120
240
360
480
600
1440
1800

Fig. 6.

Folgende Lösungen fanden Anwendung:

1. Sulfanilsäurelösung. 2 g Sulfanilsäure waren mit 50 ccm Salzsäure (1 : 1) und Wasser bis zu 0·5 Liter gelöst.

2. *K*-Säurelösung. 25 g *K*-Säure und 25 g Glaubersalz waren zu 1·0 Liter gelöst.

Zuerst wurden alle angewandten Stoffe untersucht, und nur die 4·0-norm. Salpetersäure enthielt salpetrige Säure, und zwar 0·0002—0·0001-norm. Folglich enthält die Nitrierflüssigkeit immer diese Substanz. Um zu sehen, ob sie gebildet wurde, musste deshalb die kolorimetrische Wirkung einer Probe aus der Reaktionsflüssigkeit mit der Wirkung einer gleichen Probe mit derselben Menge Salpetersäure, aber ohne Phenol, verglichen werden.

Es wurde so verfahren: 50 ccm Wasser und 5 ccm Sulfanilsäure befanden sich in zwei gleich grossen Reagensgläsern. 2 ccm Nitrierflüssigkeit war dem einen, und gleichzeitig 2 ccm 0·6-norm. Salpetersäure dem andern zugesetzt. Nach zehn Minuten Diazotierungszeit kamen 10 ccm *K*-Säure hinzu, wonach die entstandenen Farben miteinander verglichen wurden, gewöhnlich nach Ablauf einer Stunde. War salpetrige Säure gebildet, so musste die Probe aus der Nitrierflüssigkeit tiefer gefärbt sein als die andere mit reiner Salpetersäure allein.

Die Beziehung zwischen der Nitrierungsgeschwindigkeit und der Bildung der salpetrigen Säure. — Orientierende Versuche, wie oben beschrieben ausgeführt, zeigten gleich, dass salpetrige Säure in der Nitrierflüssigkeit entsteht, weshalb genauer untersucht wurde, welcher Zusammenhang zwischen der Bildungsgeschwindigkeit dieses Stoffes und den verschiedenen Nitrierlösungen vorhanden sein könnte.

Da stets als Parallelversuch 2 ccm 0·6-norm. Salpetersäure Anwendung fanden, war immer eine und dieselbe Vergleichsfärbung vorhanden, nämlich die, welche durch eine Lösung mit 0·000 03—0·000 015-norm. HNO_2 hervorgerufen wurde. In Tabelle 38 befinden sich für die verschiedenen, genau wie früher ausgeführten Nitrierversuche, die kolorimetrische Wirkung der Proben, im Vergleich mit der konstanten Färbung des Parallelversuchs gestellt, ausgedrückt durch: z. B. „etwas dunkler", 15 Minuten; hier sagt die Zeitangabe, wie lange nach dem Zufügen der *K*-Säure die Vergleichung vorgenommen wurde. Wenn die kolorimetrische Wirkung zu kräftig war, konnte man nämlich nicht, wie üblich, eine Stunde warten.

Wie aus der Tabelle hervorgeht, nimmt überall, Versuch F ausgenommen, die Menge der salpetrigen Säure zu, was die Autokatalyse ungezwungen erklärt. Merkwürdiger ist es, dass die Geschwindigkeit,

mit der salpetrige Säure gebildet wird, parallel der Nitrierungsgeschwindigkeit verläuft, so dass wir wieder finden können, dass zunehmende Phenolmenge die Reaktion hemmt, und sogar den Unterschied zwischen der Wirkung des Kalium- und Natriumnitrats wiedererkennen.

Die Wechselwirkung zwischen Nitrierung und salpetriger Säure. — Es war also nachgewiesen, dass salpetrige Säure sich bildet. Sie muss naturgemäss durch Reduktion der Salpetersäure entstehen. Jetzt war die Frage, durch welchen Körper diese Reduktion bewirkt wird. Dass dies nicht Phenol ist, zeigt schon Versuch F. Es könnte aber *o*- oder *p*-Nitrophenol sein. Um Antwort hierauf zu geben, wurden 170 ccm gesättigter Lösung *o*- oder *p*-Verbindung mit 30 ccm 4·0-norm. Salpetersäure versetzt und wie gewöhnlich kolorimetrisch untersucht.

Bei *o*-Nitrophenol.

Nach 5700 Minuten. Kaum merkbar heller, 1 Stunde.

Bei *p*-Nitrophenol.

Nach 1300 Minuten. Gleich hell. 1 Stunde.
„ 4300 „ Etwas dunkler. 1 Stunde.

Die Reduktionswirkung dieser Körper ist also fast ausser Betracht zu setzen. Es scheint demnach, als ob wir gezwungen sind, den Nitrierungsprozess selber als die Ursache der Reduktion zu betrachten, was mit der Parallelität beider Prozesse gut stimmen könnte.

Die nächste Frage, die ich mir stellte, war, wie die Nitrierung verlaufen würde, wenn keine salpetrige Säure da wäre. Experimentell liess diese Voraussetzung sich durch Hinzufügen von Harnstoff realisieren, welche Substanz sich mit sowohl vorhandener, wie etwa gebildeter salpetriger Säure umsetzen würde. Tabelle 39 zeigt, dass in dem Falle keine Nitrierung stattfindet, wenigstens nicht bei den gewöhnlichen Konzentrationsverhältnissen, und dass auch keine Bildung salpetriger Säure vor sich geht, wenn die Nitrierung verhindert ist; denn die Menge des Harnstoffs nimmt, wie man sieht, kaum merkbar ab.

Tabelle 39.

$a = 0{\cdot}6$ $b = 0{\cdot}075$ $N_{\text{Harnstoff}} = 0{\cdot}05$

Zeit in Minuten	ccm 0·1 Alk.	kolorimetr. Resultat	Bemerkung
5	60·0	farblos	Die Nitrierflüssigkeit während der ganzen Zeit farblos und klar.
1450	60·0	„	
5950	59·8	„	
8 Tage	60·0	„	
18 „	59·8	„	

Tabelle 38.

Zeit vom Beginn des Versuchs bis zum Probenehmen in Minuten	Versuch A $a = 0{\cdot}6$ $b = 0{\cdot}1$	Versuch B $a = 0{\cdot}6$ $b = 0{\cdot}075$	Versuch C $a = 0{\cdot}6$ $b = 0{\cdot}1$ $N_{H_2SO_4} = 0{\cdot}6$	Versuch D $a = 0{\cdot}6$ $b = 0{\cdot}1$ $N_{HNO_3} = 0{\cdot}1$	Versuch E $a = 0{\cdot}6$ $b = 0{\cdot}1$ $N_{NaNO_3} = 0{\cdot}6$	Versuch F $a = 0{\cdot}6$ $b = 0{\cdot}2$
5	Etwas heller 1 Stunde	Etwas heller 1 Stunde	Etwas heller 1 Stunde	Etwas heller 1 Stunde	Etwas heller 1 Stunde	Etwas heller 1 Stunde
15	Etwas heller 1 Stunde	Etwas heller 1 Stunde	Etwas heller 1 Stunde	Etwas heller Unterschied kleiner 1 Stunde	Gleich hell 1 Stunde	
30	Etwas heller 1 Stunde	Etwas heller 1 Stunde	Gerade merkbar dunkler 1 Stunde	Gerade merkbar dunkler 1 Stunde	Dunkler 10 Min. Bedeutend dunkler 1 Stunde	
60	Etwas heller 1 Stunde	Gleich hell 1 Stunde	Dunkler 10 Minuten Später vertieft	Dunkler 10 Minuten Später vertieft	Bedeutend dunkler 5 Minuten	
120	Etwas heller Unterschied kleiner 1 Stunde	Dunkler 10 Minuten Später vertieft	Bedeutend dunkler 5 Minuten	Bedeutend dunkler 5 Minuten		
150	Gleich hell 1 Stunde					
350	Dunkler 5 Minuten					
1440	Tief rot 0 Minuten	Tief rot 0 Minuten	Tief rot 0 Minuten	Tief rot 0 Minuten	Tief rot 0 Minuten	Etwas heller 1 Stunde

Analyse des Harnstoffs.

Nach 8 Tagen gaben 10 ccm Lösung 11·9 ccm N_2 bei 17·6° und 757 mm
= 11·14 ccm N_2, Normalzustand.
„ 18 „ „ 10 „ „ 11·7 ccm N_2 bei 17·6° und 751 mm
= 10·88 ccm N_2, Normalzustand.

Der Harnstoff wurde nach der Methode von S. H. Smith[1]) durch Oxydation mit Kaliumhypobromit bestimmt.

Vergrössert man aber die Salpetersäurekonzentration stark, so findet, trotz Harnstoffzusatzes Nitrierung statt, wie Tabelle 40 zeigt. Dies liess sich nicht mehr durch Titration nachweisen, man sieht aber qualitativ den Reaktionsverlauf an der Färbung in Versuch b. Im Vergleich mit a wird es auch deutlich, dass die Nitrierung doch langsamer verläuft, wenn Harnstoff gegenwärtig ist. Analysen dieser letzten Substanz geben weiter an, dass sie verbraucht wird, wenn die Nitrierung verläuft, dass also eine reduzierende Wirkung auf die Salpetersäure anzunehmen ist, und dass dann die gebildete salpetrige Säure den Harnstoff verzehrt; Versuch c gibt zum Überfluss an, dass Salpetersäure sich nicht mit diesem Stoffe umsetzen kann.

Tabelle 40.

Versuch a. $a = 3·6$ $b = 0·05$

Die Nitrierflüssigkeit augenblicklich gelb. 1 Minute später tief rot gefärbt, charakteristisch für vollendete Reaktion.

Versuch b. $a = 3·6$ $b = 0·05$ $N_{\text{Harnstoff}} = 0·2$ Probe 5 ccm

Zeit in Minuten	V in ccm	T	P	$V_{\text{norm.}}$	Die Farbe der Nitrierflüssigkeit
10	—	—	—	—	Schwach gelblich
90	22·4	17·0	759	21·1	Braunrot
1440	22·0	16·0	752	20·6	Tief rot
4320	20·0	15·2	762	19·0	
10000	19·2	17·2	753	17·9	

Bei 90 Minuten Gasentwicklung. Später keine merkbar.

Versuch c. $a = 3·6$ $N_{\text{Harnstoff}} = 0·2$ Probe 5 ccm

Zeit in Minuten	V in ccm	T	P	$V_{\text{norm.}}$
150	22·1	17·0	759	20·8
1500	22·8 (?)	16·0	752	21·3 (?)
4400	21·7	16·0	762	20·6
11500	22·0	17·0	751	20·5

Keine Gasentwicklung.

[1]) Chem. Centralbl. 1890, II, 586.

Der Einfluss des Nitrosophenols. — Es wäre denkbar, dass die grosse Bedeutung der salpetrigen Säure für den Nitrierungsprozess darin läge, dass sie mit Phenol zuerst Nitrosophenol bildet, welches durch die Salpetersäure nachher oxydiert würde unter gleichzeitiger Neubildung der salpetrigen Säure, die so von neuem ins Spiel käme; es wäre also eine „Übertragungskatalyse“ vorhanden.

In diesem Falle müsste das Nitrosophenol, vom Anfange an zugesetzt, dieselbe Wirkung ausüben wie das Nitrit. Um die Annahme zu prüfen, wurden Versuche gemacht, bei denen ganz reines Nitrosophenol, erhalten durch Umkristallisieren von unreinem aus Benzol, zugesetzt war.

Tabelle 41.

$a = 0·6$. $b = 0·1$ in jedem Versuche. Nitrosophenol zugesetzt.

$N_{\text{Nitrosophenol}} = 0·002$. $N_{\text{Nitrosophenol}} = 0·001$. $N_{\text{Nitrosophenol}} = 0·0005$.

Zeit in Minuten	ccm 0·1 Alk.	X	ccm 0·1 Alk.	X	ccm 0·1 Alk.	X
5	60·0	0·0	60·0	0·0	59·7	0·0
120	59·8	0·2	59·7	0·3	59·6	0·1
450	59·4	0·6	59·4	0·6	59·5	0·2
1400	54·3	5·7	54·2	5·8	54·0	5·7
2840	52·2	7·8	52·5	7·5	52·2	7·5

$N_{\text{Nitrosophenol}} = 0·00025$. $N_{\text{Nitrosophenol}} = 0·0001$. $N_{\text{Nitrosophenol}} = 0·00005$.

Zeit in Minuten	ccm 0·1 Alk.	X	ccm 0·1 Alk.	X	ccm 0·1 Alk.	X
5	59·7	0·0	60·2	0·0	60·1	0·0
120	59·7	0·0	60·4	0·0	60·1	0·0
450	59·6	0·1	59·9	0·3	60·3	0·0
1400	54·0	5·7	55·0	5·2	55·4	4·7
2840	52·4	7·3	52·8	7·4	52·9	7·2

Tabelle 42.

$a = 0·6$ $b = 0·1$ $N_{\text{Harnstoff}} = 0·05$ $N_{\text{Nitrosophenol}} = 0·0005$

Zeit in Minuten	ccm 0·1 Alk.	X
5	59·8	0·0
120	59·8	0·0
4300	59·9	0·0
9 Tage	59·9	0·0
14 „	60·0	0·0

Das Nitrosophenol vergrössert also die Geschwindigkeit, aber viel weniger als das Nitrit. Auch wirkt es fast ebenso stark in kleinerer wie in grösserer Konzentration, während Nitrit einen deutlichen Ein-

fluss der Konzentration zeigt. Man hat deshalb keinen Grund anzunehmen, dass eine Nitrosierung die Ursache der katalytischen Wirkung der salpetrigen Säure bildet.

3. Versuche über die Nitrierung von p-Kresol.

Da Phenol so unregelmässige und teilweise unerwartete Verhältnisse bei seiner Nitrierung gezeigt hatte, war es von Interesse, zu sehen, ob dies Verhalten den aromatischen, hydroxylhaltigen Körper gemeinsam sei, weshalb auch mit *p*-Kresol einige Versuche ausgeführt wurden. Das Kresol war reinste Substanz von Kahlbaum, schön kristallisiert, und wurde wegen der schwierigern Löslichkeit in etwas kleinerer Konzentration benutzt als Phenol. Sonst wurde in derselben Weise gearbeitet. Wie die Tabellen zeigen, hat die Nitrierung auch hier den Charakter einer autokatalytischen Reaktion, und die Geschwindigkeit der Einwirkung steigt stark mit zunehmender Salpetersäuremenge, wie auch Nitrit sich als ein starker positiver Katalysator zeigt. Da auch hier die Schmieren auftreten, wurde die Sache nicht weiter verfolgt, sondern es wurde zu den oben beschriebenen Versuchen in konzentrierter Schwefelsäure übergegangen.

Tabelle 43.

$a = 0.6 \quad b = 0.08$

Zeit in Minuten	ccm 0.1 Alk	X
5	60.6	0.0
120	57.9	2.7
180	55.8	4.8
420	54.9	5.7
1400	54.2	6.4
4300	53.9	6.7
7200	53.2	7.4

Tabelle 44.

$a = 0.4 \quad b = 0.08$

Zeit in Minuten	ccm 0.1 Alk.	X
5	40.2	0.0
240	40.2	0.0
450	38.8	1.4
540	38.0	2.2
1400	34.6	5.6
2800	34.0	6.2
5700	33.9	6.3

Tabelle 45.

Natriumnitrit.

$a = 0.6 \quad b = 0.08 \quad N_{NaNO_2} = 0.0004$

Zeit in Minuten	ccm 0.1 Alk.	X
5	60.0	0.0
60	58.6	1.4
120	54.2	5.8
510	53.6	6.4
1400	53.3	6.7
2800	53.2	6.8

In den Tabellen ist: a = Konzentration der Salpetersäure,
b = Konzentration des *p*-Kresols.

Zusammenfassung.

1. Die Nitrierung des Nitrobenzols in konzentrierter Schwefelsäure ist eine Reaktion zweiter Ordnung.

2. Die salpetrige Säure, Nitrosylschwefelsäure, verhielt sich bei der Nitrierung von Nitrobenzol in Schwefelsäure indifferent.

3. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt von der Zusammensetzung der als Reaktionsmedium dienenden Schwefelsäure ab. Sie erreicht ein Maximum bei einem Mol H_2SO_4 auf ca. 0·7 Mole Wasser und nimmt sowohl bis zur absoluten, wie bis zur monohydratischen ($H_2SO_4 . H_2O$) Säure rasch ab.

4. Die Nitrierung des 2, 4-Dinitrotoluols, samt der Mononitrobenzoesäuren in Schwefelsäure ist gleichfalls eine Reaktion zweiter Ordnung.

5. Eine Methylpruppe, ein H-Atom im Nitrobenzolmolekül vertretend, vergrössert die Geschwindigkeit.

6. Eine Carboxylgruppe vermindert die Geschwindigkeit stark. Die Grösse des Einflusses hängt von dem relativen Ortsverhältnis ab. Wird ihr sauerer Charakter durch Esterifizierung geschwächt, so wird ihr Einfluss verkleinert.

7. Die Nitrogruppe vermindert die Schnelligkeit noch kräftiger als das Carboxyl.

8. In p-Nitranilin treten zwei neue Nitrogruppen mit ungefähr gleicher Geschwindigkeit ein, wodurch Pikramid gebildet wird.

9. α-Nitronaphtalin lässt sich leichter als Nitrobenzol nitrieren.

10. Die Nitrierung von Phenol in wässeriger Lösung ist eine sehr komplizierte autokatalytische Reaktion, wobei die Geschwindigkeit mit steigender Säurekonzentration wächst, mit steigender Phenolkonzentration abnimmt.

11. Die Nitrierungsgeschwindigkeit von Phenol in wässeriger Lösung wird durch Stoffe, welche mit der Salpetersäure ein Ion gemeinsam haben, vergrössert. Kaliumnitrat und Schwefelsäure wirken übereinstimmend und weniger stark als Natrium- und Strontiumnitrat, die auch untereinander übereinstimmen.

12. Die salpetrige Säure ist ein starker positiver Katalysator.

13. Während der Nitrierung wird salpetrige Säure gebildet, was die Autokatalyse erklärt. Die Nitrierungsgeschwindigkeit und die Schnelligkeit, womit salpetrige Säure gebildet wird, verlaufen parallel. Wird das Auftreten der salpetrigen Säure verhindert, so wird, wenigstens bei schwachen Salpetersäurekonzentrationen, die Nitrierung verhindert.

14. Das Nitrosophenol vergrössert etwas die Nitrierungsgeschwindigkeit, der Einfluss ist aber von seiner Konzentration fast unabhängig.

15. Die Nitrierung von *p*-Kresol verläuft auch mit autokatalytischem Charakter, und Nitrit vergrössert gleichfalls bedeutend die Geschwindigkeit.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Prof. Dr. H. Goldschmidt ausgeführt, dem ich zugleich für seine liebenswürdige Hilfe hier meinen besten Dank aussprechen möchte.

Christiana, Universitätslaboratorium.

Über den Mechanismus der Ätherbildung aus Halogenalkyl, bzw. Halogendinitrobenzol und Alkoholat.

Von

C. A. Lobry de Bruyn und **S. Tijmstra Bz.**[1])

Gelegentlich ihrer ausgedehnten Untersuchungen über die Ätherbildung machten Hecht, Conrad und Brückner, als sie den Einfluss der Konzentrationsänderung der aktiven Massen auf die Umsetzungsgeschwindigkeit untersuchten[2]), die Bemerkung, dass ihre Versuche, die eine Zunahme der Konstanten mit der Verdünnung bewiesen, in Widerspruch zu stehen schienen mit den frühern, bei höhern Konzentrationen gemachten Versuchen[3]). Es galten doch diese früher erhaltenen Konstanten für den ganzen Verlauf eines Versuchs, also auch, als die Konzentration der aktiven Massen auf $^1/_2$ oder $^1/_4$ der ursprünglichen gesunken war. Ging man nun aber vom Anfang an von Konzentrationen $^1/_2$ oder $^1/_4$ aus, dann kamen grössere, ebenfalls konstante Zahlen heraus. Der einzige Unterschied zwischen den zwei Fällen war, dass im ersten, als die Konzentrationen $^1/_2$ oder $^1/_4$ erreicht waren, die schon gebildeten Reaktionsprodukte vorhanden waren, in den letzten nicht.

Im Referat über die Arbeit von Lulofs[4]) hat der Referent, Herr K. Drucker, ebenfalls darauf hingewiesen[5]), dass es merkwürdig ist, dass die von Lulofs studierte Reaktion für jede einzelne Konzentration gute Konstanten ergibt, indem doch, wenn vom Anfang an eine andere (z. B. kleinere) Konzentration genommen wird, eine andere (grössere)

[1]) Schon im Mai dieses Jahres waren Prof. de Bruyn und ich sowohl theoretisch als auch praktisch mit der Erklärung der Ätherbildung beschäftigt. Die Arbeit war noch nicht zu Ende gebracht, als der Tod meinen hochverehrten Lehrer hinwegnahm. In den folgenden Zeilen gebe ich die Resultate unserer gemeinschaftlichen Arbeit. *Tijmstra.*

[2]) Diese Zeitschr. **5**, 289 (1890).

[3]) Diese Zeitschr. **3**, 450; **4**, 273. 631 (1889).

[4]) Siehe: Diese Zeitschr. **49**, 341 (1904) und Rec. **20**, 292.

[5]) Diese Zeitschr. **42**, 246.

ebenfalls konstante Zahl herauskommt, während doch nach Herrn Drucker „den Reaktionsprodukten ein Einfluss auf den Reaktionsverlauf jedenfalls nicht zukommt."

Nun sei erst noch an zweierlei erinnert. Erstens, dass die Alkohole, besonders der Methylalkohol, ziemlich stark dissociierende Flüssigkeiten sind[1]); zweitens, dass Steger für die Ätherbildung, Lulofs für die Reaktion $C_6H_3(NO_2)_2Br + NaOC_2H_5$ bewiesen haben, dass im voraus zugefügtes NaJ, resp. $NaBr$ die Werte der Reaktionskonstanten herabdrückt.

Bekanntlich hat Nef die Resultate seiner schönen Untersuchungen über den zweiwertigen Kohlenstoff so weit generalisiert, dass er so ungefähr alle doppelten Umsetzungen auf die intermediäre Bildung von (hypothetischen) Zwischenprodukten mit zweiwertigem Kohlenstoff zurückzuführen versucht. Für die Ätherbildung gibt Nef eine Vorstellung, nach welcher intermediär ein zweiwertiges Methylenkohlenstoffatom sich bildet, welches dann imstande ist, Alkohol direkt zu addieren. Man hat dann[2]):

$$\text{I.} \quad CH_3J \rightarrow \, >CH_2 + HJ$$

$$\text{II.} \quad HJ + NaOCH_3 \rightarrow NaJ + HOCH_3 \text{ und:}$$

$$\text{III.} \quad H_2C\!< + CH_3OH \rightarrow H_3C - O - CH_3 .$$

Diese Auffassung, welche übrigens durchaus nicht „mit aller Schärfe" bewiesen ist, scheint in direktem Widerspruch zu stehen mit den Resultaten der von Nef zitierten Untersuchungen von Conrad, Hecht und Brückner und mit denjenigen von Steger. Daraus geht doch hervor, dass die Ätherbildung eine bimolekulare Reaktion ist. Wäre nun die Nefsche Vorstellung richtig, dann müsste die Ätherbildung monomolekular, also eine Reaktion erster Ordnung sein. Da ja bei den Versuchen von Hecht, Conrad und Brückner die Geschwindigkeit, womit das Natriumalkoholat verschwindet, gemessen wurde, und Reaktion II mit unmessbar grosser Geschwindigkeit verläuft, so kommt bei der Auffassung von Nef nur Reaktion I in Betracht. Diese nun ist monomolekular, was mit den Resultaten der zitierten Untersuchungen nicht stimmt.

Neulich haben nun Donnan und Burke[3]) in ihrer Abhandlung

---

[1]) Zur Zeit, als Hecht, Conrad und Brückner ihre Arbeiten ausführten, wurden Methyl- und Äthylalkohol vielfach als nichtdissociierende Lösungsmittel betrachtet.

[2]) Lieb. Ann. **309**, 126 und **318**, 1.

[3]) Journ. of the Chem. Soc. **85**, 555—589 (1904).



über den Mechanismus der Umsetzung zwischen Silbernitrat und Alkyljodide in alkoholischer Lösung auch die Ätherbildung aus Alkoholat und Alkylhalogenide diskutiert und gefunden, dass, wenn man annimmt, dass die Reaktion zwischen den Ionen des Alkoholats und dem (ungespaltenen) Alkylhalogenide verläuft, man nicht zu einer befriedigenden Erklärung der Verhältnisse kommt; speziell bleibt dann unerklärt, warum bei geringern Konzentrationen grössere Konstanten herauskommen.

Die Vorstellung, welche nun nach unserer Meinung den Mechanismus der fraglichen Reaktion befriedigend zu erklären scheint, ist diejenige, welche annimmt, dass die genannten Halogenverbindungen in alkoholischer Lösung in sehr geringem Grade elektrolytisch dissociiert sind, und dass diese elektrolytische Dissociation die Umsetzungen beherrscht[1]). Zwar hat Steger im Kohlrausch-Ostwaldschen Apparat für CH_3J und C_2H_5J in alkoholischer Lösung keine Andeutung des Bestehens eines Leitvermögens konstatieren können[2]), doch beweist solches nicht, dass eine geringfügige Dissociation nicht besteht.

Akzeptiert man diese Vorstellung, dann muss man annehmen, dass CH_3J etwas stärker dissociiert ist als C_2H_5J (und Allyl- und Benzyljodid wieder stärker als CH_3J; siehe die Versuche von Hecht, Conrad und Brückner) und das $C_6H_3(NO_2)_2Cl$ stärker als das Bromid und Jodid[3]). Man hat es dann hier mit einer Ionenreaktion zu tun, welche dadurch messbar ist, dass die Konzentration von dem einen Paar Ionen so äusserst gering ist.

Das Ansteigen der Konstanten mit der Verdünnung ist jetzt ohne weiteres verständlich. Was das Alkoholat betrifft, so sei bemerkt, dass zwar die Konzentration der Na- und Oxyalkylionen diejenigen der J- und CH_3-Ionen sehr bedeutend übertrifft, doch bleibt diese Konzentration nicht, wie z. B. in dem Falle, wo das Lösungsmittel an einer Reaktion sich beteiligt, konstant. Es wird also die Reaktion nicht nach der ersten Ordnung verlaufen, sondern sie wird sich als eine Reaktion zweiter Ordnung verhalten. Dass auch die elektrolytische Dissociation des Alko-

[1]) Nach Herrn F. Haber sollen nur bei erheblichen Dissociationsgraden die Reaktionen als Ionenreaktionen verlaufen; sonst spielt sich die Wirkung direkt ab zwischen den nichtdissociierten Molekeln (siehe Zeitschr. f. Elektrochemie **10**, 773—776).

[2]) Auch das Chlordinitrobenzol leitet in alkoholischer Lösung nicht, wie ich absichtlich geprüft habe. Wenn übrigens eine Substanz in Lösung weniger dissociiert ist als das Lösungsmittel selbst, ist überhaupt ein Leitvermögen der gelösten Substanz gar nicht experimentell nachzuweisen. *Tijmstra.*

[3]) Von den Acylhalogenen wirken auch die Chloride am schnellsten; die Halogendinitrobenzole sind als Säurehalogenide des Dinitrophenols aufzufassen.



holats[1]) durch die Verdünnung und durch zugefügtes NaJ oder $NaBr$ sich ändern wird, ist ohne weiteres deutlich; doch darf man nichtsdestoweniger behaupten, dass im grossen und ganzen die Ätherbildung durch die elektrolyische Dissociation der organischen Halogenide beherrscht wird.

Dass nun das Hinzufügen von NaJ, resp. $NaBr$ die Umsetzungsgeschwindigkeit zurückdrängt, ist auch ohne weiteres deutlich. Dass nach Lulofs das $NaBr$ in wässerigem Äthylalkohol auf die Geschwindigkeit der Umsetzung von $C_6H_3(NO_2)_2Br$ einen viel grössern Einfluss ausübt als in absolut alkoholischer Lösung, weist darauf hin, dass das Verhältnis der Dissociationsgrade der zwei Bromide, in Alkohol gelöst, sich durch Wasserzusatz ändert; diejenige des $NaBr$ nimmt bekanntlich zu; ob diejenige des organischen Bromids zu- oder abnimmt, ist unbekannt[2]).

Eine Schwierigkeit, welche, wie schon bemerkt, sowohl Hecht, Conrad und Brückner als Drucker hervorheben, bleibt aber noch übrig. Wie ist es möglich, so muss man fragen, dass während des Verlaufs eines Versuchs die Reaktionskoeffizienten überhaupt konstant bleiben? Da doch das gebildete NaJ oder $NaBr$, absichtlich zugesetzt, die Reaktion verzögert, weshalb tut es dann solches auch nicht, wenn es sich als Reaktionsprodukt bildet? Hätte man hier nicht, wie bei einer negativen Autokatalyse, ein Herabfallen des Koeffizienten beobachten müssen? Es konnte dieser Widerspruch unseres Erachtens gelöst werden, falls man annimmt, dass die gebildeten Äther mit den

---

[1]) Siehe die Untersuchungen von Carrara, Gazz. Chim. Ital. **26**, I, 119 (1896) und Tijmstra, Diese Zeitschr. **49**, 345 (1904).

[2]) Wenn die Änderung in dem Verhältnis der Dissociationsgrade des organischen Halogenids und des Halogennatriums so zu deuten ist, dass die Dissociationsgrade der beiden Substanzen durch Zusatz von Wasser geändert werden, dann konnte diese Änderung eine neue Erklärung geben für das Auftreten des Reaktionsmaximums in verdünnter methylalkoholischer Lösung (siehe die Abhandlungen von Lobry de Bruyn und Steger, Diese Zeitschr. **49**, 336, und von Lulofs, Diese Zeitschr. **49**, 341. 1904). Lobry de Bruyn war geneigt, diese Möglichkeit zu akzeptieren neben seiner frühern Meinung, dass nämlich das Reaktionsmaximum als eine spezielle Eigenschaft des Lösungsmittels anzusehen ist (siehe Diese Zeitschr. **49**, 338. 1904). Das Auftreten des Reaktionsmaximums in Methylalkohol-Wassermischungen muss dann auf die Annahme zurückgeführt werden, dass die Alkylhalogenide und die Dinitrohalogenide in Methylalkohol-Wasser etwas stärker elektrolytisch dissociiert sind als in absolutem Methylalkohol und in reinem Wasser. Für die verschiedenen Halogenide ist dann, wie die gefundenen Zahlen aufweisen, dieser Einfluss ein verschiedener. Über die von mir gegebene Erklärung des Reaktionsmaximums siehe: Diese Zeitschr. **49**, 363 ff. (1904). *Tijmstra.*

Natriumhalogeniden Additionsprodukte[1]) bilden (ein Mol. pro ein Mol), so dass in Wirklichkeit letztere der Reaktion entzogen werden; hat man *NaJ* oder *NaBr* absichtlich von vornherein zugefügt, so ist solches unmöglich. Das regelmässige Fallen der Koeffizienten bei der Fortschreitung der Reaktion der Ätherbildung in Alkohol—Wassermischungen wäre dann dadurch verursacht, dass diese Additionsprodukte durch das Lösungsmittel teilweise zersetzt werden, so dass gebildetes *NaJ* verzögernd wirken kann. Diese Dissociation gilt dann aber nicht für die Reaktion mit $C_6H_3(NO_2)_2Br$, wofür in Alkohol—Wasser, mit oder ohne *NaBr* in Überschuss, in sehr befriedigender Weise Konstanz der Koeffizienten während eines Versuchs bestehen bleibt.

Wir glaubten, durch die hier gegebene Vorstellung eine plausible Erklärung vom Mechanismus der Ätherbildung gegeben zu haben. Die von Steger studierte Reaktion zwischen *o*-Dinitrobenzol und Alkoholat steht also nicht in merkbarer Weise unter dem Einfluss der elektrolytischen Dissociation; die Reaktion ist bimolekular, sie erleidet keinen messbaren Einfluss, weder von Konzentrationsänderung, noch von Zugabe oder Auskristallisieren von Natriumnitrit. Das $C_6H_4(NO_2)_2$ ist also gar nicht elektrolytisch dissociiert[2]).

Um obenstehende Auffassung der Ätheratbildung durch das Experiment zu stützen, sind folgende Versuche angestellt[3]).

Es wurde die Reaktion $C_2H_5J + NaOC_2H_5$ in Äthylalkohol von 99·7 % gemessen:

1. ohne Hinzufügung von *NaJ* oder Äther;
2. mit Zusatz der äquivalenten Menge Äthyläther;
3. mit Zusatz der äquivalenten Menge Jodnatrium;
4. mit Zusatz der äquivalenten Mengen Äther und Jodnatrium.

Diese Versuche sind alle gleichzeitig (also unter möglichst gleichen Umständen) ausgeführt mit Alkohol aus einer Vorratflasche;

[1]) Bekanntlich gibt Äther kristallisierte Verbindungen, sogenannte Ätherate, mit mehrern Metallhalogenderivaten. — cf. Menschutkin, Journ. d. russ. phys. chem. Ges. **35**, 610—623 (1903).

[2]) Es wäre die Reaktion zwischen *o*-Dinitrobenzol und Alkoholat also eine nicht mit der Theorie von Walther Löb (Zeitschr. f. Elektrochemie **10**, 504—508) im Einklang stehende Erscheinung. Diese Theorie nimmt ja an, dass alle chemischen Reaktionen zwischen ungesättigten oder dissociierten Molekeln verlaufen. Da weder das Dinitrobenzol, noch das Alkoholat ungesättigt, und nur das Alkoholat ionisiert ist, scheint die Reaktion zwischen diesen Substanzen eine Ausnahme zu bilden. *Tijmstra.*

[3]) Diese Versuche sind erst nach dem Tode meines hochverehrten Lehrers angestellt. *Tijmstra.*



die Titrationen sind alle mit denselben Flüssigkeiten vorgenommen, so dass die Vergleichung der gefundenen Konstanten untereinander möglichst unabhängig gemacht worden ist von Experimentalfehlern. Auch die abgewogenen Mengen C_2H_5J sind möglichst gleich genommen, da ja auch mit der Konzentration die Konstanten sich ändern. Die Ergebnisse sind folgende ($T = 25^0$):

I.

3·002 g C_2H_5J + äquivalente Menge $NaOC_2H_5$.

Zeit in Minuten	K
135	0·0142
345	0·0155
820	0·0152
1380	0·0151
2855	0·0141
	Mittel 0·0148

II.

3·013 g C_2H_5J + äquivalente Menge $NaOC_2H_5$.
+ „ „ $(C_2H_5)_2O$.

Zeit in Minuten	K
180	0·0152
440	0·0154
810	0·0150
1360	0·0144
2830	0·0139
	Mittel 0·0148

III.

3·000 g C_2H_5J + äquivalente Menge $NaOC_2H_5$.
+ „ „ NaJ.

Zeit in Minuten	K
105	0·0115 (?)
285	0·0136
650	0·0121
1310	0·0125
1695	0·0127
2735	0·0125
	Mittel 0·0127

IV.

3·003 g C_2H_5J + äquivalente Menge $NaOC_2H_5$.
+ „ „ NaJ.
+ „ „ $(C_2H_5)_2O$.

Zeit in Minuten	K
180	0·0129
545	0·0124
1085	0·0131
1435	0·0131
1760	0·0127
2560	0·0129
	Mittel 0·0128

Äther beeinflusst also die Reaktion nicht, Zusatz von NaJ erniedrigt die Konstante, sowohl, wenn es für sich allein zugesetzt wird, als auch, wenn die äquivalente Menge Äther beigegeben wird.

Wenn die obige Annahme der Bildung von Ätheraten richtig gewesen wäre, dann hätte der Zusatz äquivalenter Mengen, $NaJ + (C_2H_5)_2O$, keine Erniedrigung hervorrufen dürfen, denn es hätte sich dann das Ätherat bilden müssen; das NaJ hätte also nicht verzögernd wirken können, da es sich als Ätherat in Lösung befindet und deshalb die Ionisation der reagierenden Substanzen nicht herabsetzen kann. Das Resultat ist also nicht im Einklang mit der Annahme, dass sich Ätherate bilden; diese Annahme fordert ja, dass Zusatz von Äther + Jodnatrium keinen Einfluss ausübt auf die ursprüngliche Konstante für die Reaktion ohne Äther und Jodnatrium.

Die letzte Frage, weshalb während eines Versuchs Konstanten bestehen bleiben können, ist also noch nicht beantwortet.

Die Erklärung für diese Erscheinung beruht vielleicht auf folgenden Umständen: Erstens wird während der ganzen Dauer eines Versuchs die Konzentration der reagierenden Substanzen, Alkoholat und Halogenalkyl, resp. Halogendinitrobenzol, immer geringer, das heisst, der Ionisationsgrad wird fortwährend grösser. Es entsteht aber gleichzeitig Halogennatrium, und dieses Salz erniedrigt den Ionisationsgrad der beiden reagierenden Körper. Diese zwei Einflüsse scheinen einander nun zufällig aufzuheben, wodurch es möglich ist, dass während des ganzen Verlaufs eines Versuchs Konstanten bestehen bleiben.

Mit dieser Hilfsvorstellung scheint der Mechanismus der Ätherbildung, auf Grund der Annahme einer geringfügigen Dissociation des organischen Halogenids wenigstens qualitativ, aufgeklärt.

Amsterdam, Org. Chem. Laboratorium.

Über den Einfluss inaktiver Substanzen auf die optische Drehung der Glukose.

Von

Ina A. Milroy, Amerika.

Zu denjenigen aktiven Körpern, deren Drehungsvermögen durch die Gegenwart chemisch und optisch inaktiver Substanzen nur in geringem Grade geändert wird, gehören bekanntlich die Zuckerarten. Schon seit längerer Zeit liegen eine Anzahl vereinzelter Beobachtungen vor über den Einfluss anorganischer Salze und anderer Stoffe auf die Drehung von Rohrzucker, Invertzucker und Glukose, und zwar hatte sich hierbei ergeben, dass sowohl Vermehrung wie Verminderung der Aktivität auftreten kann, aber eine systematische Untersuchung der Frage, inwiefern diese Änderungen mit dem chemischen Charakter der Zusatzkörper im Zusammenhange stehen, ist bis jetzt nicht ausgeführt worden. Herr Prof. Landolt veranlasste mich, eine Reihe derartiger Versuche vorzunehmen, und zwar habe ich als Zuckerart die Glukose gewählt.

Es lag nicht in meiner Absicht, den Einfluss der zugefügten Substanzen auf die zeitliche Abnahme der Birotation der frisch bereiteten Glukoselösung zu untersuchen, sondern ich habe dieselbe stets in der stabilen β-Form angewandt. Von dem benutzten wasserfreien, kristallisierten Traubenzucker (Kahlbaum) wurde eine abgewogene Menge in einem 100 ccm-Kölbchen in wenig Wasser gelöst, nach Verlauf von wenigstens 24 Stunden die vorher in Lösung gebrachte inaktive Substanz zugefügt und schliesslich mit Wasser bis zur Marke verdünnt. Zur Bestimmung der Drehung diente ein Halbschattenpolarimeter mit dreiteiligem Gesichtsfeld von Schmidt & Hänsch, als Lichtquelle eine Landoltsche Natriumlampe. Die 2 dm lange Flüssigkeitsröhre war von einem Wasserbadmantel umhüllt, welcher gewöhnlich auf einer Temperatur von 20^0 gehalten wurde. Die mitgeteilten spezifischen Drehungen sind stets aus dem Mittel von sieben bis zehn Einstellungen bei gefüllter und leerer Röhre berechnet worden.

Da die auftretenden Rotationsänderungen der Glukose in den meisten Fällen sehr klein waren, so habe ich behufs Erlangung genauer Resul-

tate jede Einzelmischung drei- bis viermal hergestellt und ferner beim Beginn jeder Versuchsreihe die spezifische Drehung des angewandten Traubenzuckers in reiner wässeriger Lösung von neuem bestimmt, wobei die Werte für $[\alpha]_D^{20}$ zwischen 52·35 und 52·46 schwankten. Endlich ist zu bemerken, dass die polarimetrischen Messungen meist 24 Stunden nach Herstellung der Mischung vorgenommen wurden; in mehrern Fällen aber zeigte sich eine allmähliche Änderung der Drehung mit der Zeit, und es musste dann hierauf Rücksicht genommen werden. Die Tabellen enthalten an den betreffenden Stellen die hierauf bezüglichen Bemerkungen.

Zur vollständigen Erkennung der Wirkungsweise der verschiedenen inaktiven Substanzen war es nötig, ausser meinen eigenen Beobachtungen noch eine Reihe früherer, namentlich von Trey gemachter Angaben zu berücksichtigen. Es lassen sich dann die betreffenden Körper scharf in die folgenden drei Klassen teilen.

I. Substanzen, welche eine Zunahme der Rotation der Glukose bewirken.

A. Anorganische Säuren.

Nach Jungfleisch und Grimbert[1]), sowie Ullik[2]) sind Salzsäure und Schwefelsäure ohne Einfluss; dasselbe geht aus Versuchen von Trey[3]) hervor. Da die Untersuchung der ein- und zweibasischen Säuren hiernach keine Resultate erwarten liess, habe ich einige dreibasische auf ihren Einfluss hin geprüft:

1. Glukose + Phosphorsäure.

Nr. der Lösung	In 100 ccm wässeriger Lösung		$[\alpha]_D^{20}$		Zunahme der spezifischen Drehung
	H_3PO_4	wasserfreie Glukose	der Mischung	der reinen Glukoselösung	
1	15 g	15 g	52·57		
2	15	15	52·58		
3	15	15	52·57		
4	15	15	52·59		
		Mittel:	52·58	52·46	+ 0·12
5	30	15 g	52·87		
6	30	15	52·88		
7	30	15	52·85		
8	30	15	52·86		
		Mittel:	52·87	52·46	+ 0·41

[1]) Compt. rend. **108**, 144 (1889).
[2]) Chem. Centralblatt 1892, I, 433.
[3]) Diese Zeitschr. **22**, 424 (1897).

Die Zunahme der spezifischen Drehung ist gegenüber der zugesetzten Menge Phosphorsäure nur gering; sie beträgt aber bei der doppelten Konzentration an Säure schon mehr als das Dreifache der Zunahme bei der ersten Konzentration, wächst also erheblich schneller als diese.

2. Glukose + Arsensäure.

Nr. der Lösung	In 100 ccm wässeriger Lösung		$[\alpha]_D^{20}$		Zunahme der spezifischen Drehung
	Arsensäure	wasserfreie Glukose	der Mischung	der reinen Glukoselösung	
1	10·75 g	15 g	52·67		
2	10·75	15	52·68		
		Mittel:	52·68	52·39	+ 0·29
3	21·5	15 g	52·96		
4	21·5	15	53·11		
5	21·5	15	52·97		
		Mittel:	53·01	52·39	+ 0·62

Arsensäure wirkt somit etwas stärker als Phosphorsäure, und zwar scheint die Zunahme der Drehung der Konzentration an Säure proportional zu sein.

3. Glukose + Borsäure.

Nr. der Lösung	In 100 ccm wässeriger Lösung		$[\alpha]_D^{20}$		Zunahme der spezifischen Drehung
	Borsäure	wasserfreie Glukose	der Mischung	der reinen Glukoselösung	
1	3·33 g	15 g	52·59		
2	3·33	15	52·59		
3	3·33	15	52·60		
		Mittel:	52·59	52·39	+ 0·20

Borsäure lässt sich wegen ihrer Schwerlöslichkeit nicht in grösserer Konzentration anwenden; sie zeigt aber auch schon in geringerer Menge einen deutlichen Einfluss.

B. Anorganische Salze.

Anorganische Salze sind den Säuren in ihrem Verhalten sehr ähnlich, indem sie, soweit sie neutral oder sauer sind, gewöhnlich eine schwache Vermehrung des Drehungsvermögens der Glukose hervorrufen.

Von Trey[1]) ist bereits der Einfluss von Chlornatrium, Natriumsulfat ($Na_2SO_4 + 10 H_2O$) und Kaliumnitrat, ausserdem von Baryum- und Aluminiumchlorid auf den β-Traubenzucker untersucht worden, wobei sich folgende Resultate ergaben:

[1]) Diese Zeitschr. **22**, 424 (1897).

Nr. der Lösung	In 100 ccm wässeriger Lösung		$[\alpha]_D^{25}$		Zunahme der spezifischen Drehung
	Salz	wasserfreie Glukose	der Mischung	der reinen Glukoselösung	
			Natriumchlorid.		
1	0·2925 g	2·25 g	51·11	50·67	+ 0·44
2	0·2925	9 g	51·11	50·78	+ 0·33
3	0·585	9 g	51·67	50·78	+ 0·89
4	1·17	9 g	52·22	50·78	+ 1·44
			Natriumsulfat.		
1	0·355 g	9 g	51·39	50·78	+ 0·61
2	0·71	9 g	51·50	50·78	+ 0·72
			Kaliumnitrat.		
1	0·5056 g	2·25 g	51·78	50·67	+ 1·11
			Baryumchlorid.		
1	0·52 g	2·25 g	52·67	50·67	+ 2·00
			Aluminiumchlorid.		
1	0·2227 g	2·25 g	51·11	50·67	+ 0·44

Die Polarisationen wurden stets 24 Stunden nach Herstellung der Mischung vorgenommen.

Ferner liegen noch nachstehende Beobachtungen von Rimbach[1]) über die Wirkungsweise des Calcium- und Magnesiumchlorids vor:

Nr. der Lösung	In 100 Gewichtsteilen Lösung		$[\alpha]_D^{20}$		Zunahme der spezifischen Drehung
	Salz	wasserfreie Glukose	der Mischung	der reinen Glukoslösung	
			Calciumchlorid.		
1	6·967 g	30·449 g	55·57	53·12	+ 2·47
2	9·023	9·926	54·81	„	2·49
3	13·952	30·031	60·69	„	7·57
4	17·962	9·923	60·11	„	7·59
			Magnesiumchlorid.		
1	16·987 g	30·005 g	53·34	53·12	+ 0·22
2	8·355	29·984	53·69	53·12	0·57
3	10·038	10·038	53·38	53·32	0·06

Ich habe noch folgende Salze untersucht:

Glukose + Aluminiumacetat.

In 100 ccm wässeriger Lösung		Zeit der Polarisation nach Herstellung der Mischung	$[\alpha]_D^{26}$		Zunahme der spezifischen Drehung
$Al(C_2H_3O_2)_3$	wasserfreie Glukose		der Mischung	der reinen Glukoselösung	
2·756 g	15 g	25 Stdn.	53·64	52·43	+ 1·21

[1]) Diese Zeitschr. **9**, 706 (1892).

Die Zunahme des spezifischen Drehungsvermögens ist hier noch grösser als beim Aluminiumchlorid.

Glukose + Cersulfat.

In 100 ccm wässeriger Lösung		Zeit der Polarisation der Herstellung der Mischung	$[\alpha]_D^{26}$		Zunahme der spezifischen Drehung
$Ce_2(SO_4)_3$	wasserfreie Glukose		der Mischung	der reinen Glukoselösung	
7 g	15 g	24 Std.	52·69	52·36	+ 0·33

In der Gruppe der seltenen Erden, von denen mehrere untersucht wurden, rief nur das Cer in Gestalt seines Sulfats eine Vermehrung des Drehungsvermögens hervor, die ihrem Betrage nach verhältnismässig gering ist.

Glukose + Bleiacetat.

Über den Einfluss des essigsauren Bleies finden sich in der Literatur mehrere Angaben. Nach Macquaire[1]) wird das Drehungsvermögen des Traubenzuckers durch Bleiacetat vermindert, nach J. Weisberg[2]) gilt dies jedoch nur für wässerige Lösungen. Im Gegensatz zu diesen Angaben habe ich nur eine Zunahme finden können:

Nr. der Lösung	In 100 ccm wässeriger Lösung		Zeit der Polarisation nach Herstellung der Mischung	$[\alpha]_D^{20}$		Zunahme der spezifischen Drehung
	$Pb(C_2H_3O_2)_2$	wasserfreie Glukose		der Mischung	der reinen Glukoselösung	
1	14·35 g	15 g	24 Std.	53·02	52·43	+ 0·59
2	28·70	15	24	53·39	52·43	+ 0·96

welche der Menge an Bleiacetat ungefähr proportional ist. Der Widerspruch zwischen diesem Befunde und obigen Angaben lässt sich vielleicht dadurch erklären, dass die genannten Forscher ein basisches Salz benutzt haben. Angaben hierüber liegen jedoch nicht vor.

Glukose + Wolframate.

Klein[3]) fand eine Erhöhung des Drehungsvermögens durch Wolframate, die er auf Esterbildung zurückführt. Da das Wolfram leicht reduziert wird und dann die Lösung blau färbt, wodurch eine Ablesung verhindert wird, so muss man sie schon bald nach dem Vermischen der Lösungen vornehmen. Meine eigenen Versuche haben folgende Resultate ergeben:

[1]) Journ. Pharm. Chim. (5) **18**, 197 (1888).
[2]) Chem. Centralblatt 1888, 1249.
[3]) Compt. rend. **99**, 144 (1884).

Nr. der Lösung	In 100 ccm wässeriger Lösung		Zeit der Polarisation nach Herstellung der Mischung	$[\alpha]_D^{20}$		Zunahme der spezifischen Drehung
	$Na_2WO_4 + 2H_2O$	wasserfreie Glukose		der Mischung	der reinen Glukoselösung	
1	3·125 g	15 g	30 Min.	52·41		
2	3·125	15	30	52·41		
			Mittel:	52·41	52·46	— 0·05
3	6·25	15	30 Min.	52·63		
4	6·25	15	30	52·60		
5	6·25	15	30	52·63		
			Mittel:	52·62	52·46	+ 0·16
6	9·375	15	30 Min.	52·91		
7	9·375	15	30	52·92		
			Mittel:	52·92	52·46	+ 0·46

In geringer Menge ist nach diesen Versuchen Natriumwolframat so gut wie ohne Einfluss; dieser wächst jedoch nachher schneller als die Konzentration an Salz, bleibt aber doch immer nur gering.

Glukose + Ammoniummolybdat.

Nr. der Lösung	In 100 ccm wässeriger Lösung		Zeit der Polarisation nach Herstellung der Mischung	$[\alpha]_D^{20}$		Zunahme der spezifischen Drehung
	$(NH_4)_6M_7O_{24}$	wasserfreie Glukose		der Mischung	der reinen Glukoselösung	
1	3·1 g	15 g	24 Std.	54·79		
2	3·1	15	24	54·75		
			Mittel:	54·77	52·46	+ 2·31
3	6·2	15	24 Std.	55·42		
4	6·2	15	24	55·34		
			Mittel:	55·38	52·46	+ 2·92
5	9·3	15	24 Std.	55·65		
6	9·3	15	24	55·65		
7	9·3	15	24	55·64		
			Mittel:	55·65	52·46	+ 3·18

Ammoniummolybdat zeigt schon in geringer Menge einen kräftigen Einfluss, der jedoch mit der Konzentration an Salz nur langsam ansteigt.

C. Organische Körper.

Den bis jetzt beschriebenen anorganischen Verbindungen schliessen sich mehrere organische an, die ebenfalls, zur wässerigen Traubenzuckerlösung hinzugefügt, eine Erhöhung des Drehungsvermögens zur Folge haben. In erster Linie sind dies die Alkohole.

1. Glukose + Methylalkohol.

Für den Einfluss des Methylalkohols gibt Trey[1]) folgende Werte:

Nr. der Lösung	In 100 ccm wässeriger Lösung		Zeit der Polarisation nach Herstellung der Mischung	$[\alpha]_D^{25}$		Zunahme der spezifischen Drehung
	Methylalkohol	wasserfreie Glukose		der Mischung	der reinen Glukoselösung	
1	53·6 g	1·176 g	24 Stdn.	58·07	50·67	+ 7·40
2	40	1·131	24 „	54·01		3·34
3	26·4	1·090	24 „	52·84		2·17

Die Rotationsvermehrung steigt also mit dem Gehalt der Lösung an Alkohol. Bei einer ausführlichen Wiederholung dieser Versuche stellte sich nun folgendes heraus: Wenn man die Zuckerlösung mit dem Alkohol versetzt und von Zeit zu Zeit polarisiert, so findet man, dass die Vermehrung des Drehungsvermögens nicht konstant bleibt, sondern ihren Wert ändert, bis sie nach 48—72 Stunden konstant geworden ist.

Aus nachstehenden Zahlen sieht man, wie die anfängliche Zunahme der spezifischen Drehung mit der Zeit immer weiter anwächst bis zu einem konstanten Endwerte. Dieser ist der Alkoholmenge annähernd proportional. Die erste derartige Beobachtung wurde von Přibram beim Zusatz von Aceton zur Zuckerlösung gemacht (siehe Seite 452).

In 100 ccm wässeriger Lösung		Zeit der Polarisation nach Herstellung der Mischung	$[\alpha]_D^{20}$		Zunahme der spezifischen Drehung
Methylalkohol	wasserfreie Glukose		der Mischung	der reinen Glukoselösung	
51·617 g	15 g	15 Min.	55·14	52·38	+ 2·76
		30 „	55·28		2·90
		45 „	55·45		3·07
		60 „	55·58		3·20
		75 „	55·78		3·40
		90 „	55·96		3·58
		105 „	56·07		3·69
		120 „	56·21		3·83
		135 „	56·34		3·96
		.	.		.
		.	.		.
		.	.		.
		48 Stdn.	57·42		5·04
35·735 g	15 g	½ Stde.	54·53	52·38	+ 2·15
		3 Stdn.	55·01		2·63
		6 „	55·19		2·81
		24 „	55·66		3·28
		48 „	55·73		3·35
19·853 g	15 g	½ Stde.	53·29	52·38	+ 0·91
		6 Stdn.	53·96		1·58
		24 „	53·96		1·58

[1]) Diese Zeitschr. 22, 424 (1897).

2. Glukose + Äthylalkohol.

Der Äthylalkohol verhält sich seinem niedern Homologen sehr ähnlich. Jodin[1]) gibt zwar an, dass das Drehungsvermögen der *d*-Glukose aus Invertzucker durch Alkohol nicht beeinflusst werde, doch steht dies im Widerspruche mit allen spätern Beobachtungen. Hesse[2]) fand für einen Zucker $[\alpha]_D = 54{\cdot}66$ in 73 %igem Alkohol statt 52·06 in reinem Wasser ($p = 3$). Déon[3]) gibt an: In verdünntem Alkohol besitzt die Glukose ein höheres Drehungsvermögen als in Wasser, ansteigend mit der Konzentration an Alkohol. Dasselbe berichtet Winter[4]). Nach Trey[5]) ist die Endrotation in verdünntem Alkohol $(1 + 1) = 56{\cdot}68$, wenn $c = 0{\cdot}2$. Folgende Versuche, die ich angestellt habe, zeigen den Einfluss genauer:

In 100 ccm wässeriger Lösung		Zeit der Polarisation nach Herstellung der Mischung	$[\alpha]_D^{20}$		Zunahme der spezifischen Drehung
Äthylalkohol	wasserfreie Glukose		der Mischung	der reinen Glukoselösung	
51·688 g	15 g	45 Min.	55·07	52·38	+ 2·69
		60 „	55·17		2·79
		75 „	55·28		2·90
		90 „	55·45		3·07
		105 „	55·54		3·16
		120 „	55·67		3·29
		.	.		.
		.	.		.
		.	.		.
		48 Stdn.	56·71		4·33
37·784 g	15 g	30 Min.	54·77	52·38	+ 2·39
		60 „	54·81		2·43
		90 „	54·98		2·60
		2 Stdn.	55·13		2·75
		24 „	55·14		2·76
19·88 g	15 g	30 Min.	52·91	52·38	+ 0·53
		3 Stdn.	53·72		1·34
		6 „	53·80		1·41
		24 „	53·97		1·59

Die endgültige Erhöhung ist hier ebenfalls ungefähr proportional der Alkoholmenge. Auffallend ist, dass die anfängliche Rotationsvermehrung und das Ansteigen derselben nicht ein so regelmässiges Bild zeigen. Auch die Zeiten, in denen der konstante Endwert erreicht wird, sind verschieden. Dies zeigt sich aber schon bei den oben erwähnten Untersuchungen Přibrams über das Aceton (siehe Seite 452).

[1]) Compt. rend. **58,** 613 (1864). [2]) Lieb. Ann. **176,** 105 (1875).
[3]) Bull. (2) **32,** 123 (1879). [4]) Z. V. Rbz.-Ind. **37,** 796.
[5]) Diese Zeitschr. **22,** 424 (1897).

3. Glukose + *n*-Propylalkohol.

In 100 ccm wässeriger Lösung		Zeit der Polarisation nach Herstellung der Mischung	$[\alpha]_D^{20}$		Zunahme der spezifischen Drehung
n-Propylalkohol	wasserfreie Glukose		der Mischung	der reinen Glukoselösung	
36·18 g	15 g	½ Stde.	53·41	52·36	+ 1·05
		3 Stdn.	54·20		1·84
		24	54·46		2·10
20·1 g	15 g	½ Stde.	53·93	52·36	+ 1·57
		3 Stdn.	53·90		1·54
		24	53·63		1·26
		48	53·54		1·18

Der erste Versuch zeigt dasselbe Bild wie die beiden vorhergehenden Alkohole. Beim zweiten tritt eine neue Erscheinung auf: Die Zunahme der spezifischen Drehung wächst nicht weiter, sondern nimmt ab. Es ist sehr merkwürdig, dass der Alkoholzusatz zuerst eine Erhöhung hervorbringt, die nachher teilweise wieder rückgängig gemacht wird. Es müssen hier zwei verschiedene Vorgänge im Spiele sein, wodurch auch vielleicht die oben erwähnten Unregelmässigkeiten hervorgerufen werden. Zwischen den beiden Alkoholkonzentrationen, deren erste ein Ansteigen der Drehungszunahme, und deren zweite ein Fallen zeigt, müsste dann ein Wert liegen, bei dem keins von beiden eintritt, sondern die Zunahme konstant bleibt.

4. Glukose + Isopropylalkohol.

In 100 ccm wässeriger Lösung		Zeit der Polarisation nach Herstellung der Mischung	$[\alpha]_D^{20}$		Zunahme der spezifischen Drehung
Isopropylalkohol	wasserfreie Glukose		der Mischung	der reinen Glukoselösung	
35·5 g	15 g	½ Stde.	53·84	52·36	+ 1·48
		24 Stdn.	54·13		1·77
19·7 g	15 g	½ Stde.	53·65	52·36	+ 1·29
		24 Stdn.	53·80		1·44

Beim Isopropylalkohol ist die Zunahme der Drehung weniger von der Konzentration abhängig als bei den andern Alkoholen.

5. Glukose + Aceton.

Wie die verschiedenen Alkohole, so wirken auch einige indifferente organische Verbindungen auf das Drehungsvermögen des Traubenzuckers ein. Beim Aceton ermittelte Přibram[1]) folgende Werte:

[1]) Monatshefte für Chemie **9**, 395; Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 2601 (1888).

In 100 ccm wässeriger Lösung		$[\alpha]_D^{20}$		Zunahme der spezifischen Drehung
Aceton	wasserfreie Glukose	der Mischung	der reinen Glukoselösung	
4 g	15·68 g	53·29	52·89	+ 0·40
8	15·68	53·63		0·74
12	15·68	53·94		1·05
16	15·68	54·23		1·34
20	15·68	54·53		1·64
24	15·68	54·81		1·92
40	15·68	56·19		3·30
50	15·68	57·03		4·14

Die Zunahme des Drehungsvermögens steigt also ganz regelmässig mit der Menge des zugesetzten Acetons. Ebenso beobachtete Přibram ein Ansteigen des Rotationswertes bei folgenden Versuchen:

In 100 ccm wässeriger Lösung		Zeit der Polarisation nach Herstellung der Mischung	$[\alpha]_D^{20}$		Zunahme der spezifischen Drehung
Aceton	wasserfreie Glukose		der Mischung	der reinen Glukoselösung	
40 g	15·68 g	Anfang	54·24	52·89	+ 1·35
		24 Stdn.	56·04		3·15
		48	56·08		3·19
50 g	15·68 g	Anfang	52·89	52·89	+ 0
		24 Stdn.	54·99		2·10
		48	57·02		4·13

Hierbei ist bemerkenswert, dass nach 24 Stunden die Erhöhung, die durch 40 ccm Aceton hervorgerufen ist, grösser ist als die durch 50 ccm, während nach 48 Stunden das richtige Verhältnis da ist.

Trey[1]) fand folgendes:

In 100 ccm wässeriger Lösung		Zeit der Polarisation nach Herstellung der Mischung	$[\alpha]_D^{25}$		Zunahme der spezifischen Drehung
Aceton	wasserfreie Glukose		der Mischung	der reinen Glukoselösung	
26·6 g	1·855 g	24 Stdn.	54·57	50·67	+ 3·90
40	1·855	24	56·41		5·74
53·6	1·855	24	58·47		7·80

In absolutem Azeton:

In 100 ccm Azetonlösung		Zeit der Polarisation nach Herstellung der Mischung	$[\alpha]_D^{25}$		Zunahme der spezifischen Drehung
	wasserfreie Glukose		der Mischung	der wässerigen Glukoselösung	
	0·0438 g		66·21	50·67	+ 15·54
	0·0535	45 Min. gekocht	65·79		15·12

[1]) Diese Zeitschr. **22**, 424 (1897).



Ein Ansteigen des Wertes wie Přibram beobachtete er nicht. Dies beruht jedoch wohl nur auf einem Missverständnis: Přibram hatte bei seinen Versuchen die Multirotation schon beseitigt, bevor er Aceton zusetzte; Trey jedoch fügte es zur frischen Zuckerlösung, deren Rotationswert dann langsam herunterging. Ein nachträgliches Ansteigen konnte dann natürlich nicht mehr eintreten.

Um die Sache ganz klar zu stellen, habe ich die Versuche etwas eingehender wiederholt. Das benutzte Azeton war über die Bisulfitverbindung gereinigt.

In 100 ccm wässeriger Lösung		Zeit der Polarisation nach Herstellung der Mischung	$[\alpha]_D^{20}$		Zunahme der spezifischen Drehung
Aceton	wasserfreie Glukose		der Mischung	der reinen Glukoselösung	
47·85 g	15 g	1/2 Stde.	55·09	52·37	+ 2·72
		1	55·35		2·98
		24 Stdn.	56·13		3·76
		48	56·33		3·96
39·875 g	15 g	1/2 Stde.	54·88	52·37	+ 2·51
		1	54·98		2·61
		24 Stdn.	55·33		2·96
		48	55·95		3·58
31·9 g	15 g	1/2 Stde.	54·66	52·37	+ 2·29
		1	54·69		2·32
		24 Stdn.	54·69		2·32
		48	54·82		2·45
23·925 g	15 g	1/2 Stde.	54·58	52·37	+ 2·21
		1	54·51		2·14
		24 Stdn.	54·00		1·63
15·95 g	15 g	1/2 Stde.	53·77	52·37	+ 1·40
		1	53·61		1·24
		24 Stdn.	53·23		0·88
7·975 g	15 g	1/2 Stde.	53·70	52·37	+ 1·33
		1	53·44		1·07
		24 Stdn.	52·92		0·55

Die Resultate stimmen mit denen von Přibram im wesentlichen überein. Auch hier zeigt sich oberhalb einer bestimmten Konzentration an Aceton, die zwischen 23·9 und 31·9 liegt, ein Ansteigen, unterhalb derselben ein Fallen der Rotationszunahme mit der Zeit. Die konstante Enderhöhung ist hier nicht so deutlich der Konzentration an Aceton proportional wie bei Přibram. Es hat sich übrigens bei den vorliegenden Versuchen gezeigt, dass schon geringe Verunreinigungen des Azetons die Resultate verhältnismässig stark beeinflussen können. Man muss daher immer möglichst reines Material verwenden, da man sonst schlecht übereinstimmende Werte erhält.

6. Glukose + Acetaldehyd.

In 100 ccm wässeriger Lösung		Zeit der Polarisation nach Herstellung der Mischung	$[\alpha]_D^{20}$		Zunahme der spezifischen Drehung
Acetaldehyd	wasserfreie Glukose		der Mischung	der reinen Glukoselösung	
7 g	15 g	15 Min.	55·21	52·35	+ 2·86
		30	55·13		2·78
		3 Stdn.	54·77		2·42
		24	54·68		2·33

Der Acetaldehyd verhält sich obigen Zahlen zufolge wie das Aceton in geringer Konzentration. Die Erhöhung der Drehung nimmt mit der Zeit ab.

7. Glukose + Glycerin.

In 100 ccm wässeriger Lösung		Zeit der Polarisation nach Herstellung der Mischung	$[\alpha]_D^{20}$		Zunahme der spezifischen Drehung
Glycerin	wasserfseie Glukose		der Mischung	der reinen Glukoselösung	
20·9 g	15 g	24 Stdn.	53·22	52·42	+ 0·80
41·8 g	15 g	24 Stdn.	54·03		
41·8	15	24	54·04		
			Mittel: 54·04	52·42	+ 1·62

Die Zunahme der spezifischen Drehung ist an und für sich nicht sehr bedeutend; sie scheint der Konzentration an Glycerin proportional zu sein.

II. Substanzen, welche eine Verminderung des Drehungsvermögens bewirken.

A. Anorganische Basen.

Anorganische sowohl wie organische Basen zeigen in ihrer Einwirkung auf die Glukose eine gemeinsame Erscheinung. Sie rufen sofort, selbst in grosser Verdünnung, ein Verschwinden der Multirotation hervor. Darauf wirken sie auf den Zucker weiter ein, die Rotation nimmt ab und verschwindet bei genügender Konzentration und Stärke der Base ganz. Eine genauere Betrachtung zeigt, dass man es hier mit komplizierten Verhältnissen zu tun hat. Erstens können die Basen, z. B. Kalk, Saccharate bilden, wodurch die Drehung natürlich beeinflusst wird. Ferner wirken sie isomerisierend auf den Zucker ein, lagern z. B. die Form

$$\begin{array}{c} \diagup H \\ C{=}O \\ | \\ H{-}C{-}OH \\ | \end{array} \quad \text{in} \quad \begin{array}{c} \diagup H \\ C{-}OH \\ \| \\ C{-}OH \\ | \end{array}$$

um.

Dies konnte schon Dubrunfaut[1]) zeigen. Er erhielt aus Glukose die Mannose und andere Zucker durch Wirkung von Alkalien. Das Auftreten einer solchen neuen Form bedingt wieder eine Rotationsänderung. Man hat dies bei den Zuckern zwar nicht experimentell nachweisen können, doch spricht obige Tatsache dafür, sowie eine Beobachtung auf ähnlichem Gebiete.

Man weiss schon seit längerer Zeit, dass die Umwandlung einer von zwei tautomeren Formen in die andere durch Zusatz von Basen ausserordentlich beschleunigt wird. Sind beide Formen optisch aktiv, haben aber verschiedenes Drehungsvermögen, so kann man die Umwandlung der einen Form bis zum Gleichgewichtszustande bequem beobachten und nachweisen, wie z. B. Lowry[2]) dies tat bei der Umwandlung von Nitrokampfer in die Nitrosoform:

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CO\\ |\\ CH.NO_2\end{array}\right. \longrightarrow C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CO\\ |\quad\diagup O\\ C\quad |\\ \quad\diagdown N-OH.\end{array}\right.$$

Schliesslich tritt bei starkem Alkali Bräunung der Zuckerlösung und Zerstörung des Zuckers ein; es entstehen Säuren, wie Milchsäure, Saccharinsäure und Huminstoffe. Es gibt also der Rotationswert nur bei genügend schwacher Base einen Ausdruck für die wirkliche Beeinflussung des Drehungsvermögens; bei starken Basen ist er nur ein Mass für die fortschreitende chemische Zersetzung des Zuckers. Ich habe daher nur noch wenige Versuche mit Alkalien gemacht und hauptsächlich die anorganischen Basen herangezogen, besonders die schwächern.

1. Glukose + Kaliumhydroxyd.

Lobry de Bruyn[3]) erhitzte 20 g wasserfreie Glukose, in 500 ccm Wasser gelöst, mit 0·56 g KOH auf 63°. Von Zeit zu Zeit nahm er Proben und polarisierte:

In 100 ccm wässeriger Lösung		Zeit der Polarisation nach Herstellung der Mischung	$[\alpha]_D$		Abnahme der spezifischen Drehung
KOH	wasserfreie Glukose		der Mischung	der reinen Glukoselösung	
0·112 g	4 g	10 Min.	+ 46	53	— 7
		20	36·4		16·6
		30	26·9		26·1
		41	19·1		33·9
		50	13·0		40
		85	3·7		49·3
		135	0·9		52·1

[1]) Compt. rend. **42,** 228 (1856). [2]) Trans. Chem. Soc. **1899,** (75), 221.
[3]) Rec. Trav. Chim. **14,** 156 (1895).

Die Lösung hatte sich gelb gefärbt, weshalb die letzte Bestimmung ungenau wurde. Bei einem zweiten Versuche bei Zimmertemperatur mit nur 0·011 g KOH wurde gefunden:

In 100 ccm wässeriger Lösung		Zeit der Polarisation nach Herstellung der Mischung	$[\alpha]_D$		Abnahme der spezifischen Drehung
KOH	wasserfreie Glukose		der Mischung	der reinen Glukoselösung	
0·011 g	4 g	5 Min.	+38	53	—15
		60	32		21

Die Drehung war dann konstant, weil das Alkali verschwunden war. Sodann nach abermaligem Zufügen von 0·011 g KOH:

0·022 g	4 g	180 Min.	+ 18·5	53	— 34·5

Bei einem dritten Versuche bei Zimmertemperatur nahm er eine grössere Alkalimenge:

In 100 ccm wässeriger Lösung		Zeit der Polarisation nach Herstellung der Mischung	$[\alpha]_D$		Abnahme der spezifischen Drehung
KOH	wasserfreie Glukose		der Mischung	der reinen Zuckerlösung	
2·8 g	10 g	15 Min.	41·35	53·00	— 11·65
		75	40·65		12·35
		20 Stdn.	22·40		30·60
		24·5	18·70		34·30
		48	9·40		43·60
		72	0·90		52·10
		97	— 1·30		54·30
		117	— 2·00		55·00

Es trat also schliesslich sogar Linksdrehung auf. Dasselbe war der Fall, als er eine Lösung von 14·3 g Glukose + 4·3 g KOH in 700 ccm Wasser fünf Tage lang stehen liess.

Tanret[1]) fand, dass schon $^1/_{100}$ % KOH die Multirotation sofort beseitigt.

Bei den folgenden Versuchen, die ich angestellt habe, musste die Ablesung sehr bald nach dem Vermischen der Lösungen ausgeführt werden, da letztere sich sehr rasch gelb und dann braun färbte.

Nr. der Lösung	In 100 ccm wässeriger Lösung		Zeit der Polarisation nach Herstellung der Mischung	$[\alpha]_D^{20}$		Abnahme der spezifischen Drehung
	KOH	wasserfreie Glukose		der Mischung	der reinen Glukoselösung	
1	1·4 g	15 g	15 Min.	47·26	52·39	— 5·13
2	2·8	15	15	41·85		10·54

[1]) Compt. rend. **120,** 1060 (1895).

Die Abnahme der Drehung ist also bei gleicher Zeitdauer der Konzentration an Kaliumhydroxyd proportional.

2. Glukose + Natriumhydroxyd.

Für die Einwirkung von Natriumhydroxyd auf Glukoselösung ermittelte Trey[1]) folgende Werte:

In 100 ccm wässeriger Lösung		Zeit der Polarisation nach Herstellung der Mischung	$[\alpha]_D^{25}$		Abnahme der spezifischen Drehung
$NaOH$	wasserfreie Glukose		der Mischung	der reinen Glukoselösung	
0·2 g	2·25 g	15 Min.	+ 52·67	50·67	+ 2·00
		24 Stdn.	36·67		— 16·00
		48	26·00		26·67
		815	15·11		37·56
		1560	— 0·44		57·11

Eigene Versuche.

Nr. der Lösung	In 100 ccm wässeriger Lösung		Zeit der Polarisation nach Herstellung der Mischung	$[\alpha]_D^{20}$		Abnahme der spezifischen Drehung
	$NaOH$	wasserfreie Glukose		der Mischung	der reinen Zuckerlösung	
1	1·25 g	15 g	15 Min.	47·27	52·39	— 5·12
2	2·50	15	15	41·51		10·88

Auch hier färbt sich die Lösung rasch braun. Die Abnahme der spezifischen Drehung ist wieder der Menge zugesetzter Substanz proportional, und zwar ist sie von derselben Grösse wie beim Kaliumhydroxyd.

3. Glukose + Baryumhydroxyd.

Lobry de Bruyn[2]) gibt an, dass $Ba(OH)_2$ ebenso wirkt wie die Alkalien. Dies fand ich bei meinen Versuchen, wie zu erwarten war, bestätigt:

Nr. der Lösung	In 100 ccm wässeriger Lösung		Zeit der der Polarisation nach Herstellung der Mischung	$[\alpha]_D^{20}$		Abnahme der spezifischen Drehung
	$Ba(OH)_2$	wasserfreie Glukose		der Mischung	der reinen Glukoselösung	
1	0·846 g	15 g	30 Min.	50·08	52·39	— 2·31
2	1·693	15	30	48·00		4·39
3	2·539	15	30	45·79		6·60

doch ist der Einfluss entsprechend der geringern Basizität des Baryumhydroxyds kleiner als bei den Alkalien, im übrigen aber wieder der Konzentration an Base proportional. Die Lösung hatte sich bald gelb gefärbt.

[1]) Diese Zeitschr. **22**, 424 (1897). [2]) Rec. Trav. Chim. **14**, 156 (1895).

B. Organische Basen.

1. Glukose + Äthylamin.

In 100 ccm wässeriger Lösung		Zeit der Polarisation nach Herstellung der Mischung	$[\alpha]_D^{20}$		Abnahme der spezifischen Drehung
Äthylamin	wasserfreie Glukose		der Mischung	der reinen Glukoselösung	
10·35 g	15 g	20 Min.	42·93	52·39	— 9·46
		40	35·15		17·24

Als primäre organische Base der aliphatischen Reihe steht das Äthylamin in seiner Wirkung den anorganischen Basen am nächsten. Dies zeigt sich darin, dass die Zuckerlösung sich bald bräunte, und zweitens in der Grösse der Drehungsverminderung, die das Äthylamin an das Baryumhydroxyd anreiht. Die Zersetzung des Zuckers geht hier auch sehr rasch vor sich, wie man an der schnellen Abnahme der Drehung sehen kann.

2. Glukose + Diäthylamin.

In 100 ccm wässeriger Lösung		Zeit der Polarisation nach Herstellung der Mischung	$[\alpha]_D^{20}$		Abnahme der spezifischen Drehung
Diäthylamin	wasserfreie Glukose		der Mischung	Glukoselösung der reinen	
5·5 g	15 g	10 Min.	48·39	52·39	— 4·00
		30	47·71		4·68
		1 Stde.	46·85		5·54
		$1^1/_2$	45·93		6·36
		2 Stdn.	44·86		7·53
		3	44·35		8·04
		5	43·33		9·06
		24	35·18		17·21
		48	26·71		25·68

Bei dieser sekundären Base kann man schon längere Beobachtungsreihen ausführen, da ihr Einfluss geringer ist, und infolgedessen die Lösung sich nicht gleich färbt, sowie der Rotationswert nicht so rasch sinkt. Immerhin ist ihre Einwirkung auf den Zucker noch recht kräftig.

3. Glukose + Trimethylamin.

In 100 ccm wässeriger Lösung		Zeit der Polarisation nach Herstellung der Mischung	$[\alpha]_D^{20}$		Abnahme der spezifischen Drehung
Trimethylamin	wasserfreie Glukose		der Mischung	der reinen Glukoselösung	
4·475 g	15 g	10 Min.	51·01	52·39	— 1·38
		1 Std.	51·01		1·38
		24 Stdn.	47·60		4·79
		48	43·62		8·77
		72	39·86		12·53
		96	34·38		18·01

Durch den Eintritt des dritten Alkyls in das Ammoniak ist der basische Charakter noch weiter geschwächt worden. Das Trimethylamin erreicht lange nicht die Wirkung des sekundären Diäthylamins. Es geht also auch bei diesen organischen Basen die Basizität mit der Einwirkung auf die Zuckerlösung Hand in Hand. Dies lässt sich noch weiter verfolgen.

4. Glukose + Pyridin.

In 100 ccm wässeriger Lösung		Zeit der Polarisation nach Herstellung der Mischung	$[\alpha]_D^{20}$		Abnahme der spezifischen Drehung
Pyridin	wasserfreie Glukose		der Mischung	der reinen Glukoselösung	
7 g	15 g	1/2 Stde.	51·61	52·40	— 0·79
		24 Stdn.	51·66		0·74

Wenn also der Stickstoff in einem Ringe enthalten ist und keinen Wasserstoff trägt, so ist die Verbindung nur eine sehr schwache Base. Es findet nur noch eine geringe Abnahme der Drehung statt, und eine Zersetzung des Zuckers tritt nicht mehr ein, wie der konstante Rotationswert zeigt.

C. Anorganische Salze.

1. Glukose + Borax.

Beim Borax beobachtete Klein[1]) eine Drehungserhöhung, die er auf Esterbildung zurückführt. Ich habe dagegen nur eine Erniedrigung gefunden.

In 100 ccm wässeriger Lösung		Zeit der Polarisation nach Herstellung der Mischung	$[\alpha]_D^{20}$		Abnahme der spezifischen Drehung
Borax	wasserfreie Glukose		der Mischung	der reinen Glukoselösung	
5·788 g	15 g	30 Min.	48·15	52·40	— 4·25
		24 Stdn.	48·13		4·27

Nimmt man also an Stelle der freien Basen ihre Salze mit schwachen Säuren, so wird der Einfluss nur wenig herabgedrückt, da die Salze hydrolytisch gespalten sind, und infolgedessen freie Base in Lösung vorhanden ist. So zeigt der Borax denn auch noch eine kräftige Wirkung, doch geht aus dem Konstantbleiben der Drehung hervor, dass eine Zersetzung des Zuckers nicht mehr eintritt, wie es bei den freien Basen in so weitgehendem Masse der Fall war.

2. Glukose + Quecksilberchlorid.

Trey[2]) hatte beim Quecksilberchlorid eine Erhöhung der Drehung gefunden, wogegen ich nur eine Erniedrigung habe nachweisen können, die von der Beobachtung Treys allerdings nicht sehr weit abweicht.

[1]) Compt. rend. **99,** 144 (1884). [2]) Diese Zeitschr. **22,** 424 (1897).

Nr. der Lösung	In 100 ccm wässeriger Lösung		Zeit der Polarisation nach Herstellung der Mischung	$[\alpha]_D^{20}$		Abnahme der spezifischen Drehung
	$HgCl_2$	wasserfreie Glukose		der Mischung	wasserfreie Glukoselösung	
1	1·25 g	15 g	24 Stdn.	52·26		
2	1·25	15	24	52·28		
			Mittel:	52·27	52·46	— 0·19
3	2·5	15	24 Stdn.	52·30		
4	2·5	15	24	52·23		
5	2·5	15	24	52·26		
6	2·5	15	24	52·30		
			Mittel:	52·27	52·46	— 0·19
7	3·75	15	24 Stdn.	52·28		
8	3·75	15	24	52·30		
			Mittel:	52·29	52·46	— 0·17

Die Abnahme der Drehung erscheint hiernach als unabhängig von der Salzmenge.

D. Salze organischer Basen.

Die Basen der aromatischen Reihe konnten wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser nicht in freiem Zustande benutzt werden, sondern es mussten ihre Salze zur Anwendung gelangen.

1. Glukose + Anilinchlorhydrat.

In 100 ccm wässeriger Lösung		Zeit der Polarisation nach Herstellung der Mischung	$[\alpha]_D^{20}$		Abnahme der spezifischen Drehung
Anilinchlorhydrat	wasserfreie Glukose		der Mischung	der reinen Glukoselösung	
9·76 g	15 g	30 Min.	50·63	52·35	— 1·72
		24 Stdn.	50·25		2·10

Auch hier ist wieder Hydrolyse vorhanden, diesmal, weil die Base schwach ist. Ihre Einwirkung ist schon bedeutend schwächer als die der aliphatischen Basen.

2. Glukose + Dimethylanilinchlorhydrat.

In 100 ccm wässeriger Lösung		Zeit der Polarisation nach Herstellung der Mischung	$[\alpha]_D^{20}$		Abnahme der spezifischen Drehung
Dimethylanilinchlorhydrat	wasserfreie Glukose		der Mischung	der reinen Glukoselösung	
7 g	15 g	1 Stde.	52·02	52·40	— 0·38
		24 Stdn.	52·02		0·38

Auch hier wird wie bei den aliphatischen Basen durch den Eintritt von Alkylen die Wirkung der Substanz herabgedrückt. Sie ist beim Dimethylanilinchlorhydrat nur noch sehr gering.



E. Andere organische Körper.

Während in der Fettreihe die Alkohole eine starke Vermehrung der Drehung bewirkten, haben hydroxylhaltige Körper der aromatischen Reihe eine Verminderung zur Folge, wie die nächsten Beispiele zeigen.

1. Glukose + Phenol.

In 100 ccm wässeriger Lösung		Zeit der Polarisation nach Herstellung der Mischung	$[\alpha]_D^{20}$		Abnahme der spezifischen Drehung
Phenol	wasserfreie Glukose		der Mischung	der reinen Glukoselösung	
4 g	15 g	24 Stdn.	51·78	52·40	— 0·62

Die Einwirkung des Phenols ist verhältnismässig stark. Die Menge desselben konnte nicht vergrössert werden, da die Substanz in Wasser schwer löslich ist.

2. Glukose + Pyrogallol.

In 100 ccm wässeriger Lösung		Zeit der Polarisation nach Herstellung der Mischung	$[\alpha]_D^{20}$		Abnahme der spezifischen Drehung
Pyrogallol	wasserfreie Glukose		der Mischung	der reinen Glukoselösung	
4·77 g	15 g	24 Stdn.	52·21	52·40	— 0·19

Beim Pyrogallol ist der Einfluss geringer als beim Phenol.

III. Substanzen, welche keinen Einfluss auf das Rotationsvermögen der Glukose ausüben.

Als solche haben sich bei meinen Versuchen nachstehende herausgestellt.

In 100 ccm wässeriger Lösung		Zeit der Polarisation nach Herstellung der Mischung	$[\alpha]_D^{20}$		Abnahme der spezifischen Drehung
zugesetzte Substanz	wasserfreie Glukose		der Mischung	der reinen Glukoselösung	
$MgSO_4$ [1] 0·3 g	2·25 g	24 Stdn.	+ 50·67	+ 50·67	0
Ammoniumalaun 6·33 g	15 g	24 Stdn.	52·35	52·35	0
Thornitrat 7 g	15 g	24 Stdn.	52·28	52·36	— 0·06
Uranylnitrat 14·976 g	15 g	24 Stdn.	52·36	52·36	0
Kupfernitrat 2·24 g	15 g	24 Stdn.	52·36	52·36	0
Ferrichlorid 1·23 g	15 g	24 Stdn.	52·35	52·35	0

Die obigen Salze reagieren sämtlich sauer oder neutral. Auch im erstern Falle ist kein Einfluss wahrzunehmen.

[1]) Trey, Diese Zeitschr. **22**, 424 (1897).



Zusammenfassung.

Ursprüngliche Drehung der Glukose $[\alpha]_D^{20} = 52{\cdot}38^0$ ($c = 15$).

I. Substanzen, welche eine Vermehrung bewirken.

	Konzentration in 100 ccm		Vermehrung	Beobachter
	des Zusatzes	der Glukose		
a. Säuren:				
Phosphorsäure	15—30 g	15 g	0·12—0·41	*M*
Arsensäure	10·75—21·5 g	15	0·29—0·62	„
Borsäure	3·33 g	15	0·20	„
b. Salze:				
Natriumchlorid	0·2925—1·17 g	2·25—9 g	0·33—1·44	*T*
Natriumsulfat	0·355 —0·71 g	2·25—9	0·23—0·72	„
Kaliumnitrat	0·5056 g	2·25 g	1·11	„
Calciumchlorid	6·967—17·962 g	9·923—30·449 g	2·47—7·79	*R*
Baryumchlorid	0·52 g	2·25 g	2·00	*T*
Magnesiumchlorid	8·355—16·987 g	10·026—30·005 g	0·17—0·57	*R*
Aluminiumchlorid	0·2227 g	2·25 g	0·44	*T*
Aluminiumacetat	2·756 g	15 g	1·21	*M*
Cersulfat	7 g	15	0·33	„
Bleiacetat	14·35—28·7 g	15	0·59—0·96	„
Natriumwolframat	3·125—9·375 g	15	0·05—0·46	„
Ammoniummolybdat	3·1—9·3 g	15	2·31—3·18	„

M = Milroy, *T* = Trey, *R* = Rimbach.

Aus obiger Tabelle geht hervor, dass die anorganischen Säuren und die meisten Salze, soweit sie neutral oder sauer reagieren, einen geringen vermehrenden Einfluss auf die Drehung der Glukose haben.

	Konzentration in 100 ccm		Vermehrung	Beobachter
	des Zusatzes	der Glukose		
c. Organische Substanzen:				
Methylalkohol	19·853—51·617 g	15 g	1·58—5·04	*M*
Äthylalkohol	19·88 —51·688 g	15	1·59—4·33	„
n-Propylalkohol	20·1 —36·18 g	15	1·18—2·10	„
Isopropylalkohol	19·7 —35·5 g	15	1·44—1·77	„
Aceton	7·975—47·85 g	15	0·55—3·96	„
Acetaldehyd	7 g	15	2·86	„
Glycerin	20·9—41·8 g	15	0·80—1·62	„

Wie die neutralen organischen Flüssigkeiten hemmend auf den Rotationsrückgang der frisch gelösten Glukose einwirken, so erhöhen sie die Drehung, wenn sie einer 24 Stunden alten Lösung zugesetzt werden, und zwar geht die Erhöhung so langsam vor sich, dass man sie messend verfolgen kann.

II. Substanzen, welche eine Verminderung hervorrufen.

	Konzentration in 100 ccm		Verminderung	Beobachter
	des Zusatzes	der Glukose		
a. Anorganische Basen:				
Kaliumhydroxyd	1·4—2·8 g	15 g	5·13—10·54°	*M*
Natriumhydroxyd	1·25—2·5 g	15	5·12—10·88	"
Baryumhydroxyd	0·846—2·539 g	15	2·31—6·60	"
b. Organische Basen:				
Äthylamin	10·35 g	15	9·46	"
Diäthylamin	5·5 g	15	4·00	"
Trimethylamin	4·475 g	15	1·38	"
Pyridin	7 g	15	0·79	"
c. Anorganische Salze:				
Borax	5·788 g	15	4·25	"
Quecksilberchlorid	1·25—3·75 g	15	0·17—0·19	"
d. Salze organischer Basen:				
Anilinchlorhydrat	9·76 g	15	1·72	"
Dimethylanilinchlorhydrat	7 g	15	0·38	"
e. Andere organische Körper:				
Phenol	4 g	15	0·62	"
Pyrogallol	4·77 g	15	0·19	"

Die Substanzen obiger Tabelle sind grösstenteils Basen oder Salze derselben, welche in wässeriger Lösung hydrolytisch gespalten werden. Je stärker die Basen sind, desto grösser und schneller ist die Rotationsverminderung.

III. Substanzen ohne Einwirkung.

Magnesiumsulfat,
Ammoniumalaun,
Thornitrat,
Uranylnitrat,
Kupfernitrat,
Eisenchlorid.

Die Substanzen ohne Einfluss haben denselben Charakter wie diejenigen, welche zwar eine Erhöhung, aber nur in geringem Masse, hervorrufen.

Besonders interessant ist von diesen Ergebnissen das entgegengesetzte Verhalten von Basen und Säuren. Man kann sich, einer Anregung von Prof. Marckwald folgend, hiervon vielleicht in folgender Weise eine Vorstellung machen: Schon häufiger ist, beispielsweise zur Erklärung der Birotation des Zuckers, die Annahme gemacht worden,

dass diese Substanz in wässeriger Lösung in einer isomeren Form enthalten sei (vgl. Seite 457):

$$CH_2OH\,.\,CHOH\,.\,CHOH\,.\,CHOH\,.\,CHOH\,.\,CHO$$

und:

$$CH_2OH\,.\,CHOH\,.\,\underset{\big|\,O\text{———————}}{CH}\,.\,CHOH\,.\,CHOH\,.\,\overset{}{CHOH}.$$

Letztere Laktonformel kann man sich durch Addition und Wiederabspaltung von Wasser aus der Aldehydform entstanden denken. Während nun, optische Aktivität beider Körper vorausgesetzt, für gewöhnlich ein Gleichgewichtszustand in der Lösung herrscht, der durch eine ganz bestimmte Drehung charakterisiert ist, wird dieses Gleichgewicht durch die Anwesenheit von H- und OH-Ionen in verschiedener Weise katalytisch beeinflusst. Man könnte daran denken, dass die Säuren und sauer reagierenden Salze, wie $AlCl_3$ u. a., die Laktonbildung begünstigen, dieser Form demnach, wie bei ringförmigen Substanzen schon oft festgestellt wurde, das höhere Drehungsvermögen zukäme.

Nachtrag.

Nach Beendigung vorliegender Arbeit ist eine neue Abhandlung von Trey[1]) über das gleiche Thema erschienen. Die von ihm gefundenen Beeinflussungen der Aktivität des Laktoseanhydrids entsprechen durchaus meinen Beobachtungen.

[1]) Diese Zeitschr. **46**, 620 (1903).

(Aus dem II. chemischen Institut der Universität Berlin.)



Zur Kenntnis der unterchlorigen Säure[1].

III. Bildung und Zersetzung der Chlorsäure.

Von

J. Sand.

(Aus dem Göttinger Institut für physikalische Chemie.)

Eine wässerige Lösung von Kaliumchlorat reagiert bei Zimmertemperatur mit ungefähr 1-norm. Salzsäure so langsam, dass man auch nach 48 Stunden kaum Spuren von freiem Chlor nachweisen kann, erst wenn man die gemischte Lösung auf ca. 70° erhitzt, entsteht mit immer noch sehr kleiner Reaktionsgeschwindigkeit Chlor nach der stöchiometrischen Gleichung:

$$ClO_3' + 6H^{\cdot} + 5Cl' = 3Cl_2 + 3H_2O.$$

Anderseits bildet sich nun, allerdings sehr langsam, aus einer Lösung von Chlor in verdünnter Salzsäure Chlorsäure, indem sich folgende Vorgänge abspielen:

1. $Cl_2 + H_2O = H^{\cdot} + Cl' + HOCl$ [Jakowkin]
2. $HOCl = H^{\cdot} + OCl'$
3. $2HOCl + OCl' = ClO_3' + 2H^{\cdot} + 2Cl'$.

Die Reaktionen 1. und 2. vollziehen sich mit sehr grosser, bzw. unmessbarer Geschwindigkeit, die Geschwindigkeit des dritten Vorganges besitzt mittlere Grösse, sie ist von E. Foerster[2]) messend verfolgt worden.

Die Bildung von Chlor aus Chlorsäure und Salzsäure ist also im Prinzip umkehrbar nach dem Schema:

$$ClO_3' + 6H^{\cdot} + 5Cl' \rightleftarrows 3Cl_2 + 3H_2O,$$

und es muss sich, wenn man von den hier sehr grossen chemischen Widerständen absieht, für jede Temperatur ein bestimmtes Gleichgewicht zwischen Chlorsäure, Salzsäure, Chlor und Wasser einstellen.

Im Falle des Gleichgewichts müssen sich die beiden Prozesse, die Bildung von Chlor und Wasser aus Chlorsäure und Salzsäure, und der

[1]) I. und II. Mitteilung: W. Nernst und J. Sand, Diese Zeitschr. **48**, 601. 610 (1904).

[2]) Journ. f. prakt. Chemie **63**, 141 (1901).

entgegengerichtete, die Entstehung von Chlorsäure und Salzsäure aus Chlor und Wasser, mit gleicher absoluter Geschwindigkeit abspielen.

Es gelingt nun, die absoluten Geschwindigkeitswerte der beiden entgegengesetzten Reaktionen je in Gebieten zu messen, wo jede der beiden Reaktionen für sich praktisch vollständig verläuft, und man hat nun nur zu berechnen, bei welchen Konzentrationsverhältnissen beide Geschwindigkeiten numerisch gleich werden, um die Gleichgewichtskonzentrationen und damit die Affinitätskonstante der Chloratzersetzung zu finden.

I. Geschwindigkeit der Chlorbildung aus Chlorsäure und Salzsäure.

Die ersten Messungen wurden mit käuflichem, reinem Kaliumchlorat ausgeführt, es stellte sich aber heraus, dass dieses Salz ca. 0·1% einer verunreinigenden Substanz, vielleicht von Kaliumchlorit $KClO_2$, enthält, die mit verdünnter Salzsäure schon in der Kälte rasch Chlor entbindet. Dadurch wurden die ersten Messungen vollkommen unbrauchbar gemacht.

Man kann aber diese Verunreinigung entfernen, wenn man das Kaliumchlorat zweimal aus salzsäurehaltigem Wasser umkristallisiert. Während das ungereinigte Salz in 0·1666-molar. Lösung mit 1-norm. HCl schon nach wenigen Minuten eine ca. 0·0001-norm. Lösung von Chlor liefert, deren Titer dann tagelang nahezu konstant bleibt, gibt das gereinigte Chlorat auch nach 48 Stunden kaum die geringste Chlorausscheidung.

Die Reinheit des so erhaltenen Kaliumchlorats wurde folgendermassen kontrolliert. Es wurde die Geschwindigkeit der Jodbildung untersucht, wenn Kaliumchlorat bei gewöhnlicher Temperatur auf $KJ + HCl$-Lösung wirkt. Wenn man sich zwei gleichkonzentrierte Versuchslösungen einmal aus dem ungereinigten, dann aus dem gereinigten Kaliumchlorat herstellt, so zeigt die Geschwindigkeit der Jodbildung[1]) nur bei dem gereinigten Salze schon vom ersten Augenblicke an den linearen Verlauf, wie ihn die praktisch konstant bleibenden grossen Konzentrationen an ClO_3', $H^{\cdot}$ und J' fordern. Die Geschwindigkeitskurve der Jodbildung beim ungereinigten Salz aber hat gleich

[1]) Die hier diagnostisch verwendete Reaktion verläuft bei 20° streng quadrimolekular nach der Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k\,[ClO_3']\,[H^{\cdot}]^2\,[J'],$$

wie einige gelegentliche Messungen über die Geschwindigkeit der Oxydation von Jodwasserstoffsäure durch Chlorsäure ergaben.

nach Beginn der Reaktion einen scharfen Knick und zeigt von da an erst einen linearen Verlauf, parallel der Geschwindigkeitsgeraden für gereinigtes Kaliumchlorat.

Für die folgenden Versuche wurden 0·1666 und 0·3333 molare (1-norm., bzw. 2-norm.) Lösungen von Kaliumchlorat hergestellt, die durch Vermischen mit abgemessenen Volumina von 1-norm. oder 2-norm. Salzsäure mit oder ohne Zusatz von 1-norm. Chlorkalium die Versuchslösungen lieferten.

Von diesen Lösungen wurden dann abgemessene Mengen in kleine Röhren aus hartem Glase eingeschmolzen und in einem Thermostaten unter Wasser auf 70°, auf diese Temperatur beziehen sich alle Versuchsergebnisse, erhitzt. Nach bestimmter Zeit wurden die Röhrchen herausgenommen und schroff auf Zimmertemperatur abgekühlt. Dann wurde an der Verjüngung des Rohres so viel Glas abgesprengt, dass mit einer 2 ccm Kapillarpipette Lösung entnommen werden konnte, deren Chlorgehalt durch Titration mit 0·001-norm. $Na_2S_2O_3$ ermittelt wurde. Schliesslich wurde der Gesamtraum des leeren Gläschens durch Kalibrieren bestimmt. Da die Menge der vorhandenen unterchlorigen Säure bei den starken Salzsäurekonzentrationen verschwindend ist, so kann man nun aus dem Chlorgehalte der Lösung, aus dem Volumen von Flüssigkeit und darüber stehender Luft und aus der Verteilungszahl für Chlor, die bei Zimmertemperatur sehr nahe $= 1/2$ ist, die Gesamtmenge des nach der bestimmten Zeit entstandenen freien Chlors finden, die man auf g-Mole pro Liter der verwendeten Lösung umrechnet.

Die Versuchsergebnisse sind im folgenden in den Tabellen 1, 2, 3 zusammengestellt, um aber zunächst einen Überblick zu geben, in welcher Weise die Chlorat- und Salzsäurekonzentrationen die Ausbeute an freiem Chlor beeinflussen, seien zunächst zwei Gruppen von Messungen herausgegriffen.

1. Einfluss der Chloratkonzentration.

Da von verhältnismässig grossen Konzentrationen von Kaliumchlorat und Salzsäure ausgegangen wurde, und sich im Verlaufe der Reaktion auch nach stundenlangem Erhitzen nur sehr wenig Chlor bildete, so konnten die Chlorat- und Salzsäurekonzentrationen als praktisch konstant bleibend betrachtet werden, in der ersten Übersicht sind nun je zwei Versuche miteinander verglichen, bei denen Versuchszeit und Salzsäurekonzentration beiderseits gleich waren, während die Chloratkonzentrationen im Verhältnis 1 : 2 variiert waren.

	Verhältnis der Chloratkonzentrationen	Verhältnis der gefundenen $[Cl_2]$-Konzentrationen
Versuch 1 und 2	1 : 2	$0{\cdot}67.10^{-3} : 1{\cdot}34.10^{-3} = 1 : 2$
10 und 11	1 : 2	$2{\cdot}37.10^{-3} : 4{\cdot}62.10^{-3} = 1 : 1{\cdot}95$
14 und 15	1 : 2	$2{\cdot}87.10^{-3} : 5{\cdot}12.10^{-3} = 1 : 1{\cdot}78$
19 und 20	1 : 2	$2{\cdot}67.10^{-3} : 4{\cdot}72.10^{-3} = 1 : 1{\cdot}76$

Der Dissociationsgrad ist nicht berücksichtigt; man erkennt aus dieser ersten Übersicht, dass die Geschwindigkeit der Chlorbildung der ersten Potenz der Chloratkonzentration proportional ist.

2. Einfluss der Salzsäurekonzentration.

In der folgenden Übersicht sind je zwei Versuche verglichen, bei denen Versuchszeit und Chloratkonzentration identisch, die Salzsäurekonzentrationen aber im Verhältnis 1 : 2 variiert waren.

	Verhältnis der $[HCl]$-Konzentrationen	Verhältnis der gefundenen $[Cl_2]$-Konzentrationen
Versuch 9 und 10	1 : 2	$0{\cdot}142.10^{-3} : 2{\cdot}37.10^{-3} = 1 : 16{\cdot}7$
12 und 13	1 : 2	$0{\cdot}202.10^{-3} : 2{\cdot}87.10^{-3} = 1 : 14{\cdot}2$
15 und 16	1 : 2	$0{\cdot}288.10^{-3} : 4{\cdot}21.10^{-3} = 1 : 14{\cdot}6$
18 und 19	1 : 2	$0{\cdot}160.10^{-3} : 2{\cdot}67.10^{-3} = 1 : 16{\cdot}6$
21 und 22	1 : 2	$0{\cdot}300.10^{-3} : 4{\cdot}35.10^{-3} = 1 : 14{\cdot}5$
24 und 25	1 : 2	$0{\cdot}390.10^{-3} : 5{\cdot}85.10^{-3} = 1 : 15{\cdot}0$

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, dass die in gleichen Zeiträumen bei gleicher Chloratkonzentration gebildeten Chlorkonzentrationen der vierten Potenz der Salzsäurekonzentration oder richtiger dem Quadrate der $H^{\cdot}$- und Cl'-Ionenkonzentration proportional sind.

Bei den Versuchen 3, 4, 7, 8 wurden nämlich KCl-haltige Lösungen verwandt, bei denen die Chlorionenkonzentration nicht gleich der der Wasserstoffionen war, sie zeigen speziell, dass die gebildete Chlorkonzentration proportional dem Quadrate der $[H^{\cdot}]$-Ionenkonzentration und proportional dem Quadrate der $[Cl']$-Ionen gesetzt werden muss.

Es liegt also hier der seltene Fall einer quinquimolekularen Reaktion vor; die erzeugte Chlormenge ist proportional der Zeit, der ersten Potenz der Chlorat- und den Quadraten der Chlor- und Wasserstoffionenkonzentrationen:

$$[Cl_2] = k \cdot t [ClO_3'][H^{\cdot}]^2 [Cl']^2.$$

In den folgenden Tabellen sind nun die einzelnen Versuche zusammengestellt, in der letzten Kolumne rechts ist stets der Ausdruck:

$$k = \frac{[Cl_2]}{t \cdot [ClO_3'][H^{\cdot}]^2 [Cl']^2}$$

berechnet [Dissociationsgrade $\alpha = 1$ gesetzt].

Tabelle 1.

Konzentrationen in g-Molen pro 1 Liter. Temperatur 70°.

	$[ClO_3'] = a$	$[H^\cdot] = b$	$[Cl'] = c$	Zeit in Minuten	ccm 0·001-n. $Na_2S_2O_3$ pro 2 ccm der Lösung	$\frac{\text{ccm Gasraum}}{\text{ccm Flüssigkeit}}$	Gesamtkonzentr. $[Cl_2]$	$k = \frac{[Cl_2]}{t[ClO_3'][H^\cdot]^2[Cl']^2}$
1.	0·1111	0·6666	0·666	155	1·5	$\frac{5·2}{3}$	0·67.10−3	0·197.10−3
2.	0·2222	0·6666	0·666	155	2·8	$\frac{5·5}{3}$	1·34 „	0·197 „
3.	0·1666	0·50	0·75	155	1·7	$\frac{4·0}{4·0}$	0·637 „	0·175 „
4.	0·0833	1·00	1·25	155	9·7	$\frac{4·4}{4·0}$	3·756 „	0·186 „
5.	0·111	0·666	0·666	270	2·0	$\frac{5}{3}$	0·91 „	0·154 „
6.	0·222	0·666	0·666	270	4·2	$\frac{2·6}{3}$	1·50 „	0·127 „
7.	0·1666	0·50	0·75	270	2·2	$\frac{4·4}{4}$	0·85 „	0·134 „
8.	0·0833	1·00	1·25	270	13·6	$\frac{4·5}{4}$	5·31 „	0·151 „

Tabelle 2.

	$[ClO_3'] = a$	$[H^\cdot] = b$	$[Cl'] = b$	Zeit in Minuten	ccm 0.001-norm. $Na_2S_2O_3$ pro 2 ccm der Lösung	$\frac{\text{ccm Gasraum}}{\text{ccm Flüssigkeit}}$	Gesamtkonzentr. $[Cl_2]$	$k = \frac{[Cl_2]}{t[ClO_3'][H^\cdot]^2[Cl']^2}$
9.	0·0833	0·5	0·5	143	0·40	$\frac{5·0}{6·0}$	0·142.10−3	0·191.10−3
10.	0·0833	1·0	1·0	143	6·9	$\frac{4·5}{6·0}$	2·371 „	0·199 „
11.	0·1666	1·0	1·0	143	13·2	$\frac{4·8}{6·0}$	4·62 „	0·194 „
12.	0·0833	0·5	0·5	225	0·6	$\frac{4·5}{6·0}$	0·202 „	0·172 „
13.	0·0833	1·0	1·0	225	8·8	$\frac{3·5}{6·0}$	2·87 „	0·153 „
14.	0·1666	1·0	1·0	225	14·8	$\frac{4·6}{6·0}$	5·12 „	0·137 „
15.	0·0833	0·5	0·5	339	0·85	$\frac{4·5}{6·0}$	0·288 „	0·163 „
16.	0·0833	1·0	1·0	339	12·1	$\frac{4·6}{6·0}$	4·21 „	0·149 „
17.	0·1666	1·0	1·0	339	18·4	$\frac{4·2}{6·0}$	6·21 „	0·110 „

Tabelle 3.

	$[ClO_3'] = a$	$[H^\cdot] = b$	$[Cl'] = b$	Zeit in Minuten	ccm 0·001-norm. $Na_2S_2O_3$ pro 2 ccm der Lösung	ccm Gasraum / ccm Lösung	Gesamtkonzentr. $[Cl_2]$	$k = \frac{[Cl_2]}{t[ClO_3'][H^\cdot]^2[Cl']^2}$
18.	0·0833	0·5	0·5	165	0·45	4·0 / 4·0	$0·16.10^{-3}$	$0·186.10^{-3}$
19.	0·0833	1·0	1·0	165	8·0	5·2 / 3·5	2·67 „	0·194 „
20.	0·1666	1·0	1·0	165	13·5	3·7 / 4·5	4·72 „	0·172 „
21.	0·0833	0·5	0·5	330	0·8	4·0 / 4·0	0·3 „	0·174 „
22.	0·0833	1·0	1·0	330	11·0	4·2 / 3·6	4·35 „	0·158 „
23.	1·666	1·0	1·0	330	18·0	4·5 / 4·5	6·7 „	0·122 „
24.	0·0833	0·5	0·5	480	1·05	4·0 / 4·0	0·39 „	0·156 „
25.	0·0833	1·0	1·0	480	15·5	4·5 / 4·6	5·85 „	0·146 „
26.	0·1666	1·0	1·0	480	22·2	5·0 / 4·0	8·15 „	0·102 „

Die Konstanz der k-Werte ist bei gleicher Versuchszeit t meist zufriedenstellend, weniger, wenn man die k-Werte für verschiedene Reaktionsdauer vergleicht, immerhin zeigen die Zahlen, dass die Chloratsalzsäurezersetzung bei 70° eine quinquimolekulare Reaktion ist; die Geschwindigkeit der Chlorbildung ist nur durch die Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k[ClO_3'][H^\cdot]^2[Cl']^2$$

auszudrücken.

Wie schon oben erwähnt, werden die grossen Anfangskonzentrationen von Chlorat und Salzsäure durch den kleinen Betrag der Chlorbildung im Laufe der Reaktion wenig geändert, so dass die exakte Integralformel für quinquimolekulare Reaktion entbehrt werden konnte.

Nach Judson und Walker[1]) verläuft die Bildung von Brom aus Bromsäure und Bromwasserstoff quadrimolekular[2]) nach:

[1]) Journ. Chem. Soc. 1898, 410.

[2]) Würde die Chlorsäure-Salzsäurezersetzung bei 70° quadrimolekular verlaufen, so müsste in der Übersicht 2, S. 468, das Verhältnis der Chlorkonzentrationen zu 1 : 8 statt 1 : 16 gefunden werden.



$$\frac{dx}{dt} = k[BrO_3'][H^{\cdot}]^2[Br],$$

indem sich hier anscheinend zunächst der langsame Prozess:

$$BrO_3' + 2\,H^{\cdot} + Br' = HBrO + HBrO_2$$

abspielt.

Das Ergebnis, dass bei 70° die Einwirkung von Salzsäure auf Chlorsäure quinquimolekular verläuft, hängt vielleicht damit zusammen, dass bei höherer Temperatur die Wahrscheinlichkeit für das Eintreten einer quinquimolekularen Reaktion nach kinetischen Anschauungen grösser ist als bei niedriger Temperatur.

Der Reaktionsmechanismus ist also wahrscheinlich der, dass die Chlorationen in sehr langsamer Reaktion zuerst nach der Gleichung:

$$ClO_3' + 2\,H^{\cdot} + 2\,Cl' = ClO' + 2\,HOCl$$

zu unterchloriger Säure aufgeschlossen werden, die dann mit Salzsäure momentan sich zu freiem Chlor ins Gleichgewicht setzt.

Nach dieser Auffassung des Reaktionsmechanismus spielt sich also bei der Chloratzersetzung genau der umgekehrte Vorgang ab, den Foerster (loc. cit.) bei der Chloratbildung aus Hypochlorit nachgewiesen hat, die nach der Gleichung:

$$ClO' + 2\,HOCl = ClO_3' + 2\,H^{\cdot} + 2\,Cl'$$

verläuft. Die Reversibilität der Chlorsäure-Salzsäurezersetzung tritt also sogar im Reaktionsmechanismus zutage.

Aus den Zahlen der Tabellen 1, 2, 3 ist ersichtlich, dass die Geschwindigkeitskonstanten von der Zeit nicht unabhängig sind. Es ergibt sich im Mittel folgende Abhängigkeit:

Versuchszeit t Min.	143	165	225	270	339	480
k	0·196	0·190	0·162	0·152	0·149	0·146.10⁻³

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass die Chlorentwicklung anfangs rascher, als nach der Theorie gefordert, verläuft, dass sich aber dann die Reaktionsgeschwindigkeit asymptotisch einem Minimalwert nähert.

Bei der Berechnung der Reaktionskonstanten in Tabelle 1, 2, 3 wurde zunächst vollständige elektrolytische Dissociation angenommen, weil die Dissociationsgrade bei 70° ungenügend bekannt sind. Wenn man aus den experimentell gefundenen Zahlen den Mittelwert $k = 0{\cdot}15.10^{-3}$ auswählt und den Dissociationsgrad für 0·5—1-norm. HCl zu 0·75, den für 0·1—0·2-norm. $KClO_3$ zu 0·85 annimmt, so wird der Absolutwert:

$$k_{70} = \frac{0{\cdot}15\,.\,10^{-3}}{0{\cdot}85\,.\,0{\cdot}75^4} = 0{\cdot}56\,.\,10^{-3},$$

der für die folgende Gleichgewichtsberechnung verwendet werden soll.



II. Geschwindigkeit der Bildung von Chlorsäure aus Chlor und Salzsäure.

Die Bildung von Chlorsäure aus Chlor und Wasser kann man in zwei Teilvorgänge zerlegen. In der ersten Stufe stellt sich mit sehr grosser Geschwindigkeit ein Jakowkinsches Gleichgewicht ein, und dann reagieren in der Lösung unterchlorige Säure und Hypochlorition miteinander nach der Gleichung:

$$OCl' + 2\,HOCl = ClO_3' + 2\,H^{\cdot} + 2\,Cl'.$$

Die Geschwindigkeit dieser Umwandlung von Hypochlorit in Chlorat ist von Foerster gemessen worden, und zwar in Lösungen, die Alkalihypochlorit neben freier unterchloriger Säure enthielten, die also nur einen sehr kleinen Wasserstoffionentiter besitzen konnten, so dass die Chloratbildung einen vollständigen Verlauf nehmen konnte.

Der Gehalt an Gesamthypochlorit[1]) nimmt in solchen Lösungen mit der Geschwindigkeit:

$$\frac{dx}{dt} = k'[HOCl]^2[OCl']$$

ab, und Foerster hat bei konstant gehaltener Konzentration an freier unterchloriger Säure den dann scheinbar monomolekularen Verlauf der Chloratbildung gemessen und die Werte der „Vergleichskonstanten“ $k_1 = \frac{1}{t}\log\frac{a}{a-x}$ für verschiedene Temperaturen und $[HOCl]$-Konzentrationen ermittelt.

Der Absolutwert der Konstanten k' ist dann:

$$k' = \frac{k_1 . 2{\cdot}30}{[HOCl]^2}.$$

Eine Tabelle Foersters (loc. cit. Seite 161) lautet dann.

Versuchs-Nr.	Temperatur	$k_1 = \frac{1}{t}\log\frac{a}{a-x}$	$[HOCl]$	$k' = \frac{k_1 . 2{\cdot}30}{[HOCl]^2}$
4.	19·5°	0·001326	0·0560	0·972
24	35·0	0·00552	0·0585	3·71
25	49	0·0205	0·0585	13·78

Daraus ergibt sich, „dass eine Steigerung der Temperatur um 10° die Reaktionskonstante immer auf etwa das 2·5fache erhöht“, und man würde so durch graphische und rechnerische Extrapolation den Absolutwert für k' bei 70° zu $k'_{70} = 94$ finden.

[1]) Da 1 Mol Cl_2 1 Mol Hypochlorit entspricht, so folgt auch die Geschwindigkeit der $[Cl_2]$-Konzentrationsabnahme dieser Gleichung.

Um diese Extrapolation zu vermeiden, wurden zwei Messungen bei 70° bei verschiedener Konzentration an $HOCl$ ausgeführt. Die Konzentration $HOCl$ blieb während der Reaktion konstant, und die Konzentration an Hypochlorition nahm, wie von der Theorie gefordert, logarithmisch ab, ausserdem war auch noch bei 70° die Geschwindigkeit dem Quadrate der $HOCl$-Konzentration proportional.

Zeit t in Minuten	ccm 0·01492-norm. Jodlösung pro 2 ccm der Mischung	$[HOCl] = c$	$[OCl'] = a - x$	$k_1 = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$
		Versuch 1. 70°.		
	40 ccm 0·12705-norm. $HOCl$-Lösung mit 4 ccm $^1/_1$-norm. $NaOH$-Lösung.			
	Daher $[HOCl] = c = 0·0244$		$[OCl'] = a = 0·0909$.	
9	25·0	0·0244	0·06865	0·01354
15·5	21·8	0·0244	0·05671	0·01323
20	19·9	0·0244	0·0496	0·01315
27	17·0	0·0244	0·0388	0·01369
34	14·65	0·0244	0·0300	0·01416
		Versuch 2. 70°.		
	40 ccm 0·12795-norm. $HOCl$-Lösung mit 3·5 ccm $^1/_1$-norm. $NaOH$-Lösung.			
	Daher $[HOCl] = c = 0·03634$		$[OCl'] = a = 0·08046$.	
5	25·5	0·0363	0·059	0·0269
9·5	21·05	0·0363	0·042	0·0296
14·2	17·45	0·0363	0·0287	0·0315
22	13·2	0·0363	0·0129	0·0361

Die Vergleichskonstanten k' können keine sehr weitgehende Konstanz zeigen, weil der Dissociationsgrad des Natriumhypochlorits mit fortschreitender Reaktion wächst, für die folgende Tabelle sind die Mittelwerte für k_1 0·0135 und 0·0308 gewählt, und man gelangt dann zu folgenden absoluten Konstanten:

Versuchs-Nr.	$[HOCl] = \text{konst.} = c$	$k_1 = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$	$k'_{70} = \frac{2·30 . k_1}{[HOCl]^2}$
1	0·0244	0·0135	52·6
2	0·0363	0·0308	53·7

Die so bestimmte absolute Konstante stimmt nicht überein mit dem aus Foersters Messungen extrapolierten Werte[1]). Dagegen geben einige von mir bei 20° gelegentlich ausgeführte Bestimmungen[2]) auf

[1]) k'_{70} — 94, siehe vorige Seite.

[2]) Bei diesen Bestimmungen wurde den Versuchslösungen von Anfang eine bestimmte Menge Kochsalz zugefügt, so dass die Lösungen schon bei Beginn der Chloratbildung ca. 0·1-norm. an Chlorionen waren.



70° extrapoliert Werte, die mit dem obigen bei 70° direkt ermittelten k'_{70} besser übereinstimmen.

$[HOCl] = c$	$k_1 = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$	$k'_{20} = \frac{2{\cdot}30 . k_1}{[HOCl]^2}$
0·0464	0·000607	0·278.2·3
0·023	0·000135	0·255.2·3
0·115	0·00380	0·287.2·3
0·1087	0·00300	0·253.2·3

Danach ist der Mittelwert für:

$$k'_{20} = 2{\cdot}30 . 0{\cdot}268 = 0{\cdot}616.$$

Und k'_{70} wird nach dem von Foerster bestimmten Temperaturkoeffizienten pro 10° = 2·5:

$$k'_{70} = k'_{20} . 2{\cdot}5^5 = 60{\cdot}1,$$

während durch direkte Messung im Mittel gefunden wurde:

$$k'_{70} = 53{\cdot}1.$$

Der Temperaturkoeffizient 2·5 ist wohl nur in erster Annäherung konstant zu setzen, so dass für die weitern Rechnungen der Wert $k'_{70} = 53{\cdot}1$ genommen wurde.

Mit Hilfe dieser Zahl kann man nun zeigen, dass bei der Geschwindigkeitsmessung der Chloratzersetzung die entgegengesetzte Chloratbildung nur einen äusserst kleinen Betrag erreicht.

Für diese Rechnung ist zunächst die Jakowkinsche Konstante der Chlorhydrolyse für 70° aus den Angaben[1]) über die Grösse dieser Konstanten für 39, 54, 67·5, 84° zu interpolieren, und man findet:

$$k''_{70} = 1040 \text{ [bezieht sich auf Millimole]}.$$

Dann ist die für Zimmertemperatur bestimmte Dissociationskonstante[2]) der unterchlorigen Säure umzurechnen auf 70°.

Die Neutralisationswärme verdünnter unterchloriger Säure[3]) beträgt nur: 10000 kal. statt 13520 kal.
bei starken Säuren. Daher ist die Ionisationswärme:

$$HOCl = OCl' + H^{\cdot} - 3520 \text{ kal.},$$

und der Vorgang: $OCl' + H^{\cdot} = HOCl$
verläuft mit der positiven Wärmetönung + 3520 kal.

Dann ist die Dissociationskonstante k_{HOCl} für 70° zu berechnen aus der Reaktionsisochore nach der Gleichung:

[1]) Diese Zeitschr. **29**, 655 (1899).
[2]) Diese Zeitschr. **48**, 610 (1904).
[3]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie **2**, 105.

$$\ln \frac{k_{HOCl\,70^0}}{k_{HOCl\,18^0}} = \frac{343-290}{1{\cdot}99.343.290} \cdot 3520$$

$$\log \frac{k_{[HOCl]70}}{k_{[HOCl]18}} = \log \frac{k_{[HOCl]70}}{3{\cdot}7.10^{-8}} = 0{\cdot}4028;\ k_{[HOCl]70} = \underline{9{\cdot}35.10^{-8}}.$$

Die unterchlorige Säure besitzt eine negative Ionisationswärme, also muss die Dissociation mit der Temperatur wachsen.

Es seien nun bei 70° m g-Mol $[Cl_2]$ in HCl von der Konzentration $[H]^{\cdot} = [Cl'] = b$, und zwar sei b gross im Vergleich zu m. Nach einer gewissen Zeit seien x Mole Cl_2 durch Übergang in Chlorsäure verschwunden, so dass in diesem Augenblicke die Konzentrationen:

$$[HOCl] = \frac{(m-x).1040}{b^2.1000^2}$$

$$[OCl'] = \frac{(m-x)9{\cdot}72.10^{-11}}{b^3}$$

vorliegen, und die Geschwindigkeit der Chloratbildung in diesem Augenblick durch die Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = 53{\cdot}1[HOCl]^2[OCl']$$

$$= (m-x)^3 \frac{(0{\cdot}00104)^2.\,9{\cdot}72.10^{-11}}{b^7} \cdot 54{\cdot}1$$

gegeben ist. Die Integration liefert:

$$53{\cdot}1.t = \frac{2mx-x^2}{2m^2(m-x)^2} \cdot \frac{b^7}{1{\cdot}05.10^{-16}}.$$

Nimmt man nun z. B. eine Lösung von Cl_2, wie sie bei einigen der ersten Messungen z. B. nach 480 Minuten erreicht wurden, wählt man also $m = 0{\cdot}01$ $b = 1$, so ist die Menge des nach 480 Minuten, also während der ganzen Versuchsdauer rückwärts verwandelten Chlors x maximal zu berechnen aus:

$$53{\cdot}1.480 = \frac{x(0{\cdot}02-x)}{2.10^{-4}(0{\cdot}01-x)^2} \cdot \frac{1}{1{\cdot}05.10^{-16}}$$

$$x = 0{\cdot}01 - \sqrt{0{\cdot}01^2 - 0{\cdot}535.10^{-19}}.$$

Da die Zahl 10^{-19} neben 10^{-4} zu vernachlässigen ist, so ist die Menge x des rückwärts Chlorsäure bildenden Chlors praktisch Null, d. h. die gemessene Chloratzersetzung ist in dem zur Anwendung gelangten Konzentrationsgebiete eine vollständig verlaufende Reaktion.

Anderseits ist ohne weiteres ersichtlich, dass auch bei der von Foerster gemessenen Chloratbildung die Chloratzersetzung bei der



äusserst kleinen Wasserstoffionenkonzentration [$a = 10^{-8}$] vollkommen in den Hintergrund tritt.

Übrigens ist es wahrscheinlich, wie an anderer Stelle näher ausgeführt werden soll, dass auch bei der elektrolytischen Chloratbildung es sich lediglich um die Reaktion:

$$ClO' + 2\,HOCl = ClO_3 + 2\,H^{\cdot} + 2\,Cl'$$

handelt[1]).

III. Berechnung des Gleichgewichts zwischen Chlorsäure und Salzsäure.

Nach der Ermittlung der absoluten Geschwindigkeiten der Chlorsäurezersetzung und Chlorsäurebildung, die zu den Zahlenwerten:

$$k_{70} = 0{\cdot}56\,.\,10^{-3} \qquad k'_{70} = 53$$

geführt hat, kann man nun die Konstante des Gleichgewichts:

$$ClO_3' + 6\,H^{\cdot} + 5\,Cl' \rightleftarrows 3\,H_2O + 3\,Cl_2$$

berechnen.

Eine sehr verdünnte Lösung von 70° enthalte zunächst a g-Mole [ClO_3'] und b Mole [$H^{\cdot}$] = b Mole [Cl'] pro Liter, bei genügender Verdünnung sind die Konzentrationen der undissociierten Anteile in erster Annäherung zu vernachlässigen.

Nach einer gewissen Zeit habe sich der Gleichgewichtszustand herausgebildet, und es seien dann x g-Mole Cl_2 pro Liter entstanden. Dann sind die Gleichgewichtskonzentrationen:

$$[ClO_3'] = \left(a - \frac{x}{3}\right) \qquad [HOCl] = \frac{x\,.\,1040}{(b-2x)\left(b-\frac{5}{3}x\right)\cdot 1000^2}$$

$$[H^{\cdot}] = (b-2x)$$

$$[Cl'] = \left(b - \frac{5}{3}x\right) \qquad [OCl'] = \frac{x\,.\,9{\cdot}72\,.\,10^{-11}}{(b-2x)^2\left(b-\frac{5}{3}x\right)}.$$

Die beiden letzten Konzentrationen sind aus der Jakowkinschen Konstante für 70° (= 1040; bezogen auf Millimole) und aus der Dissociationskonstante der unterchlorigen Säure für 70° (= $9{\cdot}35.10^{-8}$ siehe Seite 475) berechnet.

Im Gleichgewichte müssen die Mengen des in der Zeiteinheit entstehenden und verschwindenden Chlors einander gleich sein, d. h. es müssen die beiden entgegengerichteten Reaktionsgeschwindigkeiten:

[1]) Vergl. dazu Foerster und Müller, Zeitschr. f. Elektrochemie **9**, 207 (1903).

1. der Chloratzersetzung $\frac{dx}{dt} = k[ClO_3'][H^\cdot]^2[Cl']^2$ und:

2. der Chloratbildung $\frac{dx}{dt} = k'[HOCl]^2[OCl']$

gleich sein.

Es gilt also die Beziehung:

$$0{\cdot}56\,.\,10^{-3}\left(a-\frac{x}{3}\right)(b-2x)^2\left(b-\frac{5}{3}x\right)^2 = 53\,\frac{x^3(0{\cdot}00104)^2.9{\cdot}72.10^{-11}}{(b-2x)^4\left(b-\frac{5}{3}x\right)^3}$$

$$\frac{\left(a-\frac{x}{3}\right)(b-2x)^6\left(b-\frac{5}{3}x\right)^5}{x^3} = 0{\cdot}995\,.\,10^{-11}.$$

Damit ist die Gleichgewichtskonstante der Chloratsalzsäurereaktion bestimmt zu:

$$K_{70} = \frac{[ClO_3'][H^\cdot]^6[Cl']^5}{[Cl_2]^3} = 0{\cdot}995\,.\,10^{-11}.$$

Um diese Affinitätskonstante auf gewöhnliche Temperatur umzurechnen, bedarf man der Wärmetönung des Prozesses.

Wird alles Chlor in die Dampfphase übergeführt, so gilt die Beziehung[1]):

$$HClO_3 + 5\,HCl + aq = 3\,Cl_2 + aq - 15\,300 \text{ kal.}$$

Unser Gleichgewicht gilt nur, wenn alles Chlor in der Flüssigkeit gelöst bleibt, Jakowkin[2]) hat die Absorptionswärme für unhydrolysiertes Chlor zu + 5900 kal. pro ein Mol Cl_2 bei 70° berechnet. Die Gesamtwärmetönung der Chloratzersetzung für gelöstes Chlor beträgt also: $-15\,300 + 3\,.\,15\,900 = +2400$ kal.

Durch Integration der Formel:

$$\frac{d\ln k}{dT} = \frac{q}{RT^2}$$

findet man für 20° die Konstante K_{20} aus:

$$\ln\frac{0{\cdot}995\,.\,10^{-11}}{K_{20}} = \frac{2400}{1{\cdot}99}\,\frac{50}{293\,.\,343}$$

zu: $$\underline{K_{20} = 0{\cdot}54\,.\,10^{-11}.}$$

Durch diese Gleichgewichtskonstante der Chlorsäure-Salzsäurezersetzung ist nun die freie Bildungsenergie der Chlorsäure gegeben und das elektromotorische Verhalten der Chlorsäure der Berechnung zugänglich gemacht.

[1]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie **2**, 108.

[2]) Diese Zeitschr. **29**, 655 (1899).

Geht man z. B. aus von einer Lösung, die 1-norm $KClO_3$ und 1-norm. HCl ist, und sorgt man dafür, dass kein Chlor gasförmig entweichen kann, so wird sich bei 20°, allerdings nur nach sehr langer Zeit, ein Gleichgewicht einstellen, und die Konzentration des dann vorhandenen Chlors ist zu berechnen aus:

$$\frac{\left(1-\frac{x}{3}\right)(1-2x)^6\left(1-\frac{5}{3}x\right)^5}{x^3} = 0.54 \,.\, 10^{-11}\,.$$

Die Rechnung ergibt:

$$\begin{aligned} &\text{Konzentration} \quad [Cl_2] = x && = 0.489 \\ &\text{"} \quad [ClO_3'] = \left(1-\frac{x}{3}\right) && = 0.837 \\ &\text{"} \quad [H^{\cdot}] = (1-2x) && = 0.022 \\ &\text{"} \quad [Cl'] = \left(1-\frac{5}{3}x\right) && = 0.185 \end{aligned}$$

Die Reaktion kommt also zum Stillstand, wenn 98·0 % der stöchio metrisch möglichen Chloratmenge zersetzt sind.

Eine Elektrode $Pt - KClO_3$ 1 molar HCl 1-norm., die so eingerichtet ist, dass kein Chlor in den Gasraum entweichen kann, wird dann ein Potential zeigen, das der vorhandenen Chlorionenkonzentration $[Cl'] = 0{\cdot}185$ und dem vorhandenen Chlordruck $p = \frac{0{\cdot}489}{0{\cdot}073}$ Atmosphären entspricht.

[0·073 ist die Konzentration des unhydrolysierten Chlors bei 20° und einer Atmosphäre.]

Gegen die Normalwasserstoffelektrode zeigt also diese Chloratelektrode das maximale Potential:

$$\begin{aligned} E &= 1{\cdot}370\,^{1)} + RT \ln \frac{1}{0{\cdot}185} + \frac{RT}{2} \ln \frac{0{\cdot}489}{0{\cdot}073} \\ &= 1{\cdot}4359 \text{ Volt.} \end{aligned}$$

Durch Messungen wird sich dieses Potential allerdings kaum erreichen lassen, denn bei der sehr geringen Reaktionsgeschwindigkeit der Chloratzersetzung wird die Chlorbeladung lange unter dem theoretisch möglichen Maximalwert bleiben, und die Messungen werden zu niedrige Potentialwerte ergeben müssen.

Der Sauerstoffdruck an der betrachteten Elektrode ist gleich:

---

1) *EP* der Normal-Chlorelektrode bei 25° = 1·366 nach E. Müller: Diese Zeitschr. **40**, 163 (1902); Temperaturkoeffizient der Chlor-Wasserstoffelektrode = — 0·0008 Volt.

$$p_1 = 10^{\frac{(1\cdot4359-1\cdot147).4}{0\cdot0575}} = 10^{20\cdot09} \text{ Atmosphären},$$

und da man sich die Beladung der Elektrode mit Sauerstoff nach der Gleichung: $2\,ClO_3' = 2\,Cl' + 3\,O_2$

bewirkt denken kann, so ist allgemein der Sauerstoffdruck über einer im Gleichgewicht befindlichen Lösung, die ClO_3', Cl', $H^\cdot$ und Cl_2 enthält, gegeben durch:

$$p_{O_2} = 10^{20\cdot09} \cdot \sqrt[3]{\frac{0\cdot185^2}{0\cdot837^2}} \sqrt[3]{\frac{[ClO_3']^2}{[Cl']^2}}$$

$$= 10^{19\cdot98} \cdot \sqrt[3]{\frac{[ClO_3']^2}{[Cl']^2}} \text{ Atmosphären.}$$

Allgemein zeigt also ein im Gleichgewicht befindliches System mit den Konzentrationen $[ClO_3']$ $[Cl'][H^\cdot]$ gegen eine Wasserstoffelektrode derselben Wasserstoffionenkonzentration das Potential:

$$E' = 1\cdot147 + \frac{RT}{4} \ln 10^{19\cdot98} + \frac{RT}{4} \cdot \frac{2}{3} \ln \frac{[ClO_3']}{[Cl']}$$

$$= 1\cdot4342 + \frac{RT}{6} \ln \frac{[ClO_3']}{[Cl']} \text{ Volt.}$$

Das Potential gegenüber der Normalwasserstoffelektrode ist allgemein:

$$E = 1\cdot4342 + \frac{RT}{6} \ln \frac{[ClO_3']}{[Cl']} + RT \ln [H^\cdot]$$

$$= 1\cdot4342 + RT \ln \frac{\sqrt[6]{[ClO_3']} \,.\, [H^\cdot]}{\sqrt[6]{[Cl']}}.$$

Die Messungen E. Müllers[1]) über das elektromotorische Verhalten der Chlorsäure können zur Prüfung dieser Formel nicht verwendet werden, weil die betreffenden Lösungen keine definierte Chlorionenkonzentration besassen, zudem werden, wie schon oben erwähnt, wegen der im Vergleich zur Diffusion sehr langsamen Chlorbeladung die gemessenen Potentiale stark unter dem theoretisch möglichen liegen.

R. Luther[2]) schätzt das absolute Normalpotential einer Chlorat-Chlorionelektrode zu 1·7 Volt, nach obiger Formel würde es bei $1\cdot4342 + 0\cdot28 = 1\cdot71$ Volt liegen.

Zusammenfassung.

Die Konstante des Gleichgewichts zwischen Chlorsäure, Salzsäure und Chlor wurde aus den Absolutwerten der Geschwindigkeiten zweier

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **8**, 431 (1902).

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **8**, 640 (1902).

entgegengesetzter Reaktionen:

1. der Bildung von Chlor aus Chlorsäure und Salzsäure,
2. der Bildung von Chlorsäure aus Chlor und Salzsäure

berechnet.

Die Messung der Geschwindigkeit der Chlorentbindung aus Lösungen von Kaliumchlorat und Salzsäure bei 70° ergab, dass hier der seltene Fall einer quinquimolekularen Reaktion vorliegt.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist gegeben durch:

$$\frac{dx}{dt} = k[ClO_3'][H^{\cdot}]^2[Cl']^2,$$

und der aus dieser Formel gefolgerte Reaktionsmechanismus der Chlorentwicklung: $ClO_3' + 2\,H^{\cdot} + 2\,Cl' = OCl' + 2\,HOCl$
erweist sich als entgegengesetzt identisch mit dem Mechanismus der Chloratbildung aus Chlor und Salzsäure, die über das Jakowkinsche Gleichgewicht nach der von Foerster aufgestellten Gleichung der Chloratbildung aus Hypochlorit:

$$OCl' + 2\,HOCl = ClO_3' + 2\,H^{\cdot} + 2\,Cl'$$

erfolgt. Die Geschwindigkeit dieser Chloratbildung:

$$\frac{dx}{dt} = k'[OCl'][HOCl]^2$$

wurde bei 70° direkt bestimmt.

Die Kombination beider Geschwindigkeitskoeffizienten k_{70} und k'_{70} ergab den Wert von:

$$K_{70} = \frac{[ClO_3'][H^{\cdot}]^6[Cl']^5}{[Cl_2]^3} = 0{\cdot}99\,.\,10^{-11},$$

und aus der bekannten Wärmetönung des Prozesses konnte der Wert der Konstanten für Zimmertemperatur:

$$K_{20} = 0{\cdot}54\,.\,10^{-11}$$

abgeleitet werden.

Damit war die freie Bildungsenergie der Chlorsäure gegeben, und es konnte daher das chemische Potential (die oxydierende Kraft) der Chlorsäure im absoluten Masse berechnet werden. Eine Elektrode, die sich in einer Lösung mit 1-norm. Gleichgewichtskonzentrationen an Wasserstoff, Chlor und Chlorationen befindet, würde ein Potential von 1·434 Volt (gegen die Normalwasserstoffelektrode) annehmen.

Bei Ausführung der vorliegenden Arbeit konnte ich mich wiederum der anregenden Leitung des Herrn Professors Nernst erfreuen, und ich möchte ihm für das mir stets entgegengebrachte Interesse auch hier meinen herzlichen Dank sagen.



Über die Reduktion des Quecksilberchlorürs durch Silber.

Von

J. N. Brönsted.

Die Untersuchungen von Ogg[1]) haben festgestellt, dass Silbersalzlösungen durch Quecksilber reduziert werden, aber zugleich, dass Silber aus Lösungen von Quecksilbersalzen das Quecksilber niederschlägt, und dass diese anscheinend auffallende Erscheinung dadurch zu erklären ist, dass die beiden Metalle während des Vorganges nicht nebeneinander bestehen, sondern zu einem Silberamalgam zusammentreten, in dem die reduzierende Wirksamkeit jedes der beiden Metalle durch das Mengenverhältnis im Amalgame bestimmt wird.

Will man die Wirksamkeit der einzelnen Metalle studieren, so geschieht dies am besten — wie es von Ogg ausgeführt wurde — durch Zusammenstellen von Silber-Quecksilberelementen und Bestimmung der Stromrichtung und der Grösse der elektromotorischen Kraft derselben. Als Resultate einer solchen Untersuchung wurden von Ogg bei den folgenden Kombinationen:

$$Ag \left| \begin{matrix} {}^1/_5\, AgNO_3 \\ {}^1/_{10}\, HNO_3 \end{matrix} \right| \underset{\longleftarrow}{{}^1/_{10}\, HNO_3} \left| \begin{matrix} {}^1/_5\, HgNO_3 \\ {}^1/_{10}\, HNO_3 \end{matrix} \right| Hg$$

$$Ag \left| \begin{matrix} {}^1/_{10}\, AgNO_3 \\ {}^1/_{10}\, HNO_3 \end{matrix} \right| \underset{\longrightarrow}{{}^1/_{10}\, HNO_3} \left| \begin{matrix} {}^1/_{10}\, HgNO_3 \\ {}^1/_{10}\, HNO_3 \end{matrix} \right| Hg$$

$$Ag \left| \begin{matrix} {}^1/_{100}\, AgNO_3 \\ {}^1/_{10}\, HNO_3 \end{matrix} \right| \underset{\longrightarrow}{{}^1/_{10}\, HNO_3} \left| \begin{matrix} {}^1/_{100}\, HgNO_3 \\ {}^1/_{10}\, HNO_3 \end{matrix} \right| Hg$$

die elektromotorischen Kräfte bzw.: 0·0057, 0·0026 und 0·0317 Volt und die Stromrichtung in den Elementen, wie von den Pfeilen angegeben, gefunden. Die Reaktion: $\text{Silber}_{\text{met.}} + \text{Merkuronitrat}_{\text{gel.}} \rightarrow \text{Quecksilber}_{\text{met.}} + \text{Silbernitrat}_{\text{gel.}}$ verläuft also freiwillig, wenn die Salzkonzentrationen ${}^1/_{10}$- oder ${}^1/_{100}$-norm. sind, während bei ${}^1/_5$-norm. Lösungen die Richtung die entgegengesetzte ist. Bei etwa ${}^1/_8$-norm. Lösungen muss

[1]) Diese Zeitschr. **27**, 285 (1898).

dann ein Gleichgewichtszustand erreicht sein. Wie es aus den Zahlenwerten der elektromotorischen Kraft hervorgeht, überwiegt die „reduzierende Kraft“ des Silbers umsomehr diejenige des Quecksilbers, je verdünnter die Salzlösungen sind, ein Verhalten, das durch die ebenfalls von Ogg festgestellte Zweiatomigkeit des Merkuroions in mässig konzentrierten Lösungen leicht zu erklären ist.

Überträgt man die hier erwähnten Resultate auf die Reaktionen zwischen Silber, Quecksilber und den festen, schwerlöslichen Salzen dieser Metalle, so wird es einleuchtend — da die gesättigten Lösungen dieser Salze sehr verdünnt sind —, dass die Quecksilbersalze durch das Silber zerlegt werden müssen, mit andern Worten: Eine Reaktion:

$$Ag_{\text{met.}} + HgX_{\text{fest}} \rightarrow Hg_{\text{met.}} + AgX_{\text{fest}},$$

wo AgX und HgX schwerlösliche Salze sind, muss vollständig in der Richtung der Pfeile verlaufen.

Dies Ergebnis gewinnt an Interesse, wenn man die thermochemischen Beziehungen der obengenannten Prozesse berücksichtigt. Nach den Werten von Thomsen[1]), Nernst[2]) und Varet[3]) ist nämlich die Bildungswärme der schwerlöslichen Quecksilberverbindungen ausnahmslos grösser als die der entsprechenden Silberverbindungen, und die freiwilligen nach dem obigen Schema sich abspielenden Reaktionen müssen dann gleichfalls ausnahmslos unter Wärmeabsorption verlaufen.

Solche endothermen rein chemischen Prozesse sind ja bei gewöhnlicher Temperatur nicht sehr häufig, und da sie in theoretischer Hinsicht sehr wichtig sind, habe ich es unternommen, eine solche, nämlich die Reduktion des Merkurochlorids, näher zu untersuchen. Die Reaktion verläuft folgendermassen:

$$Ag_{\text{met.}} + HgCl_{\text{fest}} \rightarrow Hg_{\text{met.}} + AgCl_{\text{fest}},$$

und ihre freie Energie, wodurch das Reduktionsvermögen des Silbers dem Quecksilberchlorid gegenüber ausgedrückt ist, lässt sich bequem durch Messung der elektromotorischen Kraft eines Silber-Chlorsilber-Quecksilber-Kalomelelements ermitteln. Ein solches Element, mit Kaliumchlorid als Zwischenelektrolyt:

$$Ag \left| \begin{matrix} AgCl_{\text{fest}} \quad HgCl_{\text{fest}} \\ KCl_{\text{gel.}} \end{matrix} \right| Hg$$

besteht ja aus einer Chlorsilber- und einer Kalomelelektrode, die gegeneinander geschaltet sind, und die wertvollen Eigenschaften dieser beiden

[1]) Thermochemische Untersuchungen III, 381 (1883).
[2]) Diese Zeitschr. **2**, 23 (1888).
[3]) Bull. soc. chim. **13**, 765. — Compt. rend. 1895, 1054.

Elektroden — sie werden beide als Normalelektroden angewandt — lässt erwarten, dass Elemente grosser Konstanz und Reproduzierbarkeit sich daraus herstellen lassen.

Die Messungen wurden nach dem Kompensationsverfahren mit Rheostatwiderständen und einem Weston als Normalelement ausgeführt. Ein Lippmannsches Kapillarelektrometer (ursprüngliche empfindlichste Form), das eine Potentialdifferenz von 0·1 Millivolt wahrzunehmen gestattete, diente als Nullinstrument.

Die Elektrodengefässe waren kleine Probierröhren mit eingeschmolzenen Platindrähten. Das sorgfältig, nach Ostwald-Luther[1]) gereinigte Quecksilber wurde eingefüllt und über dasselbe eine Paste von Quecksilber, Quecksilberchlorür und Elektrolytlösung geschichtet. Um die Stellung des Quecksilbers dem Depolarisator gegenüber zu fixieren und die Konstanz und Haltbarkeit der Elektrode dadurch zu steigern, wurde — wie es von Coggeshall[2]) empfohlen wird — eine Schicht von reinem Sand auf die Kalomelpaste gebreitet, dann wurde mit der Elektrolytflüssigkeit nachgefüllt und die Chlorsilberelektroden eingesetzt. Dieselben waren aus 3 cm langen, in Glasröhren eingeschmolzenen Platindrähten, auf denen eine 0·5 mm starke Silberschicht ausgefällt war, welche dann noch elektrolytisch nach der von Jahn[3]) angegebenen Methode behandelt wurde, hergestellt. Vor dem Gebrauch wurden die Silberelektroden in den später zu verwendenden Lösungen längere Zeit kurzgeschlossen ausgewaschen, bis eventuelle kleine Potentialunterschiede beseitigt waren.

Sofort nach der Zusammenstellung nahmen die elektromotorischen Kräfte der Elemente nicht den richtigen Wert an und waren auch unter sich nicht gleich. In einigen Stunden wird jedoch eine konstante Spannung erreicht, und die einzelnen Elemente zeigten dann eine ausgezeichnete Übereinstimmung. Die Differenzen waren oft weniger als 0·1 Millivolt und nur ganz vereinzelt 0·5 Millivolt. Selbst wenn sie auf eine hohe Temperatur gebracht wurden, so wurden auch in einigen Stunden die gleichen, konstanten Werte der elektromotorischen Kraft erreicht. Bei sinkender Temperatur zeigte sich dagegen ein abnorm grosses Abfallen der elektromotorischen Kraft, was wahrscheinlich mit Übersättigungserscheinungen bei den Depolarisatoren verknüpft ist.

Weil die Konzentration oder überhaupt die Beschaffenheit der Elektrolytlösung in die Reaktionsgleichung des elektromotorischen Prozesses nicht eingeht, muss die elektromotorische Kraft auch davon ganz unabhängig sein, wenn die Elektrolytflüssigkeit so gewählt wird, dass

[1]) Hand- und Hilfsbuch S. 130 (1902).

[2]) Diese Zeitschr. **17**, 62 (1895). [3]) Diese Zeitschr. **33**, 545 (1900).

keine Nebenreaktionen eintreten. Um dieses theoretische Resultat experimentell zu prüfen, wurden drei verschiedene Elektrolytlösungen: 0·1-norm. und 0·01-norm. wässeriges Chlorkalium und schwach salzsauerer Amylalkohol verwendet. Von jedem der „wässerigen" Elementtypen, wurden sechs Einzelelemente aufgebaut und gemessen. Die in der nachstehenden Tab. 1 angeführten Werte der elektromotorischen Kraft sind Mittel der — wie oben erwähnt — vorzüglich übereinstimmenden Einzelwerte. t ist die Temperatur, π_1 die elektromotorische Kraft für Elemente mit 0·1-norm. Lösung. π_2 für die mit 0·01-norm. Lösung. π ist das Mittel: $\frac{\pi_1 + \pi_2}{2}$

Tabelle 1.

t	π_1	π_2	π
15·0°	0·0437	0·0441	0·0439
32·0	0·0496	0·0499	0·0498
44·0	0·0539	0·0541	0·0540
58·5	0·0593	0·0598	0·0596
73·3	0·0650	0·0653	0·0652
88·0	0·0711	0·0704	0·0708

Die Tabelle zeigt, dass π_1 und π_2 vollständig zusammenfallen, und man darf daher die Unabhängigkeit der elektromotorischen Kraft von der Konzentration als experimentell festgestellt ansehen. Die mit Amylalkohol beschickten Elemente zeigten einige Stunden nach der Zusammenstellung im Mittel die elektromotorische Kraft 0·0401 Volt, später und besonders bei höhern Temperaturen nahmen die Kräfte bedeutend ab, was zweifelsohne auf Nebenreaktionen zurückzuführen ist. Eine nähere Untersuchung derselben wurde nicht ausgeführt.

Wie erwartet, ist die Richtung der elektromotorischen Kraft im Elemente vom Silber zum Quecksilber, und, wie oben erwähnt, muss dann der elektromotorische Prozess:

$$Ag_{\text{met.}} + HgCl_{\text{fest}} \rightarrow Hg_{\text{met.}} + AgCl_{\text{fest}}$$

endotherm sein. Die Bildungswärmen der Chloride sind folgende:

Silberchlorid:	29380 Kal.	(Thomsen)
Quecksilberchlorür:	31300 „	(Nernst)
Differenz:	— 1920 „	

Der elektromotorische Prozess ist mithin mit einer Wärmeabsorption von 1920 Kal. verknüpft.

Die freie Energie, solcher endothermen Prozesse ist zum ersten Male von Bugarsky[1]) bestimmt worden. Die gemessene Reaktion war:

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **14**, 145 (1897).



$$HgCl_{\text{fest}} + KOH_{\text{gel. 0·1-norm.}} \rightarrow {}^1/_2\, Hg_{2\,\text{fest}} + {}^1/_2\, H_2O + KCl_{\text{gel. 0·1-norm.}},$$

die mit einer Wärmeabsorption von — 3280 Kal. verläuft.

Ebenso fand Klein[1]), dass die Reaktion zwischen einem Bleihalogenid und gelöstem Kaliumsulfat:

$$PbX_{2\,\text{fest}} + K_2SO_{4\,\text{gel. 0·1-norm.}} \rightarrow PbSO_{4\,\text{fest}} + 2\,KX_{\text{gel. 0·1-norm.}}$$

endotherm ist. Während aber die Reaktion von Bugarsky den Forderungen der Thermodynamik entspricht, d. h. der Helmholtzschen Formel sich anschliesst, findet eine solche Übereinstimmung für die von Klein gemessenen Reaktionen nicht statt, was dieser Forscher Ungenauigkeiten der thermochemischen Daten zuschreibt. Da aber die Kleinschen Messungen überhaupt einen unerwarteten Gang aufweisen — ich hoffe, bei einer andern Gelegenheit darauf zurückzukommen —, darf auf diesen Schluss nicht allzu viel Gewicht gelegt werden.

Um die von mir gefundenen Resultate mit den Forderungen der Helmholtzschen Formel:

$$T \cdot \frac{d\pi}{dT} = \pi - U,$$

wo T die Temperatur und U die Energieverminderung bedeutet, zu vergleichen, wurde der Temperaturkoeffizient der elektromotorischen Kraft $\frac{d\pi}{dT}$ aus den in der Tabelle 1 angeführten Werten berechnet und in Tabelle 2 verzeichnet:

Tabelle 2.

Δt	$\frac{d\pi}{dT}$
15·0—32·0°	0·000347
32·0—44·0	0·000350
44·0—58·5	0·000386
58·5—73·3	0·000381
73·3—88·0	0·000381

Führt man diese Werte in die Helmholtzsche Formel ein, so findet man bei der Temperatur t die folgenden Werte der Wärmeabsorption:

Tabelle 3.

t	$-U$
23·5°	1294 Kal.
38·0	1317 „
51·3	1581 „
65·9	1541 „
80·7	1550 „

[1]) Diese Zeitschr. **36**, 361 (1901).

Wenn man bedenkt, dass ein Fehler von einem Millivolt in den elektromotorischen Bestimmungen oder von 1 % in den kalorimetrischen einen Fehler von etwa 600 Kal. hervorrufen kann, muss man die Übereinstimmung zwischen der berechneten und der kalorimetrisch bestimmten Wärmetönung als genügend ansehen.

Nach Tabelle 3 scheint die Wärmeabsorption mit steigender Temperatur zu wachsen. Für die Änderung der Wärmetönung mit der Temperatur gilt nun bekanntlich die Beziehung:

$$\frac{dU}{dT} = c_1 - c_2,$$

wo c_1 und c_2 die spezifischen Wärmen (Äquivalentwärmen) des ersten und zweiten Systems bedeuten. Nach Regnault beträgt die spezifische Wärme von Silber 6·10, von Quecksilber 6·66, von Chlorsilber 13·1 und von Quecksilberchlorür 12·3. Also ist:

$$c_1 = c_{Ag} + c_{HgCl} = 18{\cdot}40$$
$$c_2 = c_{Hg} + c_{AgCl} = 19{\cdot}76$$
$$c_1 - c_2 = -\ 1{\cdot}36$$

Der Temperaturkoeffizient der Wärmeentwicklung ist mithin negativ, und die Wärmeabsorption muss, wie gefunden wurde, mit der Temperatur steigen. Berechnet man die Änderung im Temperaturintervall 23·5—80·7° aus $c_1 - c_2$, so findet man ca. 90 Kal., während ein bedeutend höherer Wert: ca. 250 Kal. aus den elektromotorischen Bestimmungen hervorgeht. Wie zu erwarten, reicht die Genauigkeit nicht aus, um mehr als das Zeichen dieser kleinen Änderungen zu bestimmen.

Kopenhagen, August 1904.



Referate.

56. Bildungswärme einiger Schwefel- und Stickstoffverbindungen von M. Delepine (Compt. rend. **136**, 451—453. 1903). Mittels der kalorimetrischen Bombe wurden folgende Verbrennungswärmen einiger Imidodithiocarbonsäureester I), Dithiourethane (II), Thialdine (III) und Carbothialdine (IV) bestimmt.

	Konstitutionsformel der Verbindung	Verbrennungswärme bei konst. Volumen	Verbrennungswärme bei konst. Druck	Bildungswärme
		K	K	K
I	$CH_3N:C(SCH_3)_2$	9665·0	9692·0	+ 7·0
	$C_2H_5N:C(SCH_3)_2$	11269·8	11300·5	+ 31·5
	$CH_3N:C(SC_2H_5)_2$	12859·7	12893·5	+ 71·5
	$C_6H_5N:C(SCH_3)_2$	15415·0	15445·0	— 341
II	$(CH_3)_2N.CS.SCH_3$	9511·5	9539·0	+ 160
	$(CH_3)_2N.CS.SC_2H_5$	11190·5	11220·0	+ 112
	$(C_2H_5)_2N.CS.SCH_3$	12683·0	12717·0	+ 248
III	$CH_2 < {S-CH_2 \atop S-CH_2} > N.CH_3$	9617·3	9644·5	+ 54·5
	$C_2H_4 < {S-C_2H_4 \atop S-C_2H_4} > NH$	12602·8	12636·0	+ 329
IV	$CS_2(CH_2=N-CH_3)_2$	10957·7	10984·0	+ 3·0
	$CS_2(CH_3-CH=NH)_2$	10832·0	10858·0	+ 129
	$CH_2 < {S-CH_2 \atop S-CH_2} > NCH_2.N:CH_2$	11101·5	11127·0	— 142

Zawidzki.

---

57. Wirkung des Wasserstoffs auf Silbersulfid in Gegenwart der Sulfide des Antimons und Arsens von H. Pélabon (Compt. rend. **136**, 454—456. 1903). Verf. liess auf flüssige Trisulfide des Arsens und Antimons, denen wechselnde Mengen von Silbersulfid beigemischt waren, Wasserstoff bei einer Temperatur von ca. 630° einwirken und bestimmte in der Gasphase die Menge des gebildeten Schwefelwasserstoffs. Es stellte sich dabei heraus, dass der Partialdruck des Schwefelwasserstoffs über den reinen Sulfiden des Arsens und Antimons durch Zusätze von Silbersulfid erniedrigt wird.

Verf. deutet dieses Ergebnis folgendermassen: die beiden Sulfide sind bei der Versuchstemperatur ziemlich flüchtig. Durch Auflösen von Silbersulfid wird aber ihr Partialdruck erniedrigt, folglich auch der Partialdruck des Schwefelwasserstoffs. *Zawidzki.*

---

58. Bemerkungen über die liquidogene Theorie der Flüssigkeiten von E. Mathias (Compt. rend. **136**, 545—548. 1903). Verf. bemüht sich, darzulegen,

dass zwischen der klassischen Theorie der kritischen Erscheinungen und den ihr gegenüberstehenden sogenannten liquidogenen Theorien in Wirklichkeit kein so grosser Gegensatz besteht, wie gewöhnlich angenommen wird. Die liquidogenen Theorien können nämlich als willkommene Ergänzung der klassischen Theorie aufgefasst werden, indem sie die beim kritischen Punkte auftretenden Anomalien erklären (?). *Zawidzki.*

---

59. Über die Verbrennungswärme des Phosphors und über Phosphorsäureanhydrid von H. Giran (Compt. rend. **136**, 550—552. 1903). Die Verbrennung des weissen Phosphors wurde in der kalorimetrischen Bombe unter einem Sauerstoffdruck von 15 und 20 Atmosphären ausgeführt und ergab folgende Beziehung:

$$2P + 5O = P_2O_5 + 3694 \text{ Kal.}$$

Vergleichende Messungen der Neutralisationswärmen zeigten, dass beim Auflösen des festen Phosphorsäureanhydrids in Wasser eine Lösung von Meta- und nicht Orthophosphorsäure entsteht, wobei:

$$P_2O_5 + aq = 2\,HPO_3aq + 343{\cdot}7 \text{ Kal.}$$

Aus obigen und frühern Messungen leitet der Verf. folgende Bildungswärmen ab:

$$H + 3O + P = HPO_3aq + 2363{\cdot}7 \text{ Kal.}$$
$$3H + 4O + P = H_3PO_4aq + 3085{\cdot}3 \text{ Kal.}$$
$$4H + 7O + 2P = H_4P_2O_7aq + 5436{\cdot}2 \text{ Kal.}$$

Zawidzki.

---

60. Darstellung und Eigenschaften der Hydride des Rubidiums und Cäsiums von H. Moissan (Compt. rend. **136**, 587—591. 1903). Rubidium und Cäsium vereinigen sich direkt mit Wasserstoff unter Bildung farbloser kristallinischer Verbindungen von der Zusammensetzung RbH und CsH. Es sind dies sehr energische Reduktionsmittel, die bei gewöhnlicher Temperatur Wasser, Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoff zersetzen. Mit SO_2 bilden sie bei niedriger Temperatur Hydrosulfite, mit CO_2 Formiate und mit NH_3 Amide. Aus den Versuchen des Verf. geht hervor, dass bei höherer Temperatur sämtliche Alkalimetalle mit Wasserstoff kristallinische Verbindungen von der Zusammensetzung RH eingehen. *Zawidzki.*

---

61. Über elektrische Nichtleitfähigkeit der Metallhydride von H. Moissan (Compt. rend. **136**, 591—592. 1903). Hydride der Alkali- und Erdalkalimetalle erwiesen sich als vollkommene Nichtleiter des elektrischen Stromes. Hieraus folgt, dass Metallhydride mit Metalllegierungen nach bestimmten stöchiometrischen Verhältnissen nicht vergleichbar sind. Da nach Beobachtungen von Dewar flüssiger Wasserstoff den Strom ebenfalls nicht leitet und auch in andern Beziehungen mehr dem Sauerstoff und Stickstoff als den Metallen ähnelt, — so kann er nur zu den Metalloiden gerechnet werden. *Zawidzki.*

---

62. Über die Oxydasen der Tintenfische von C. Gessard (Compt. rend. **136**, 631—632. 1903). Tintenfische und überhaupt die Cephalopoden erzeugen ihre Tinten durch denselben biochemischen Prozess, wie manche Pilze (z. B. Russula nigricans) ihre schwarzen Pigmente. Beide Prozesse werden durch ein Ferment, sogen. Tyrosinase eingeleitet, welche aus dem Tyrosin schwarze Produkte



bildet. Bei den betreffenden Pilzen wurde neben der Tyrosinase noch die von Bertrand entdeckte Lakkase aufgefunden. Verf. konstatierte das Vorkommen der Lakkase auch in den Auszügen der Schwarzdrüsen der Cephalopoden, welche ausserdem noch eine dritte Oxydase enthalten, die ihre Wirkungen nur in Gegenwart von Peroxyden auszuüben vermag. *Zawidzki.*

---

63. **Über Erstarrung des Fluors und Vereinigung des festen Fluors mit flüssigem Wasserstoff** von H. Moissan und J. Dewar (Compt. rend. **136**, 641—643. 1903). Fluor verflüssigt sich bei -187°, und bei dieser Temperatur wirkt es weder auf Silicium, noch Bor und Quecksilber ein. Ganz reines Fluor verhält sich intakt gegen Glas auch bei Zimmertemperatur. Eingetaucht in flüssigen Wasserstoff, erstarrt Fluor zu einer gelben Masse, welche bei -223° schmilzt. Beim Zusammenbringen von festem Fluor mit flüssigem Wasserstoff wurde eine sehr lebhafte Explosion beobachtet, woraus zu schliessen ist, dass manche chemische Vorgänge noch bei der absoluten Temperatur von 20° sehr energisch verlaufen können. *Zawidzki.*

---

64. **Einfluss der Temperatur auf die elektrokapillaren Erscheinungen** von M. Gouy (Compt. rend. **136**, 653—654. 1903). Verf. bestimmte die Elektrokapillarkurven eines Quecksilberelektrometers bei den Temperaturen von 12 und 52° und findet, dass in Wasser und wässerigen Lösungen wenig aktiver Stoffe das Maximum dieser Kurven für dieselbe Temperaturerhöhung ungefähr um den gleichen Betrag erniedrigt wird. In Lösungen wirksamer Stoffe wurde eine geringere Depression des Maximums beobachtet und in besonders wirksamen sogar eine Erhöhung desselben. *Zawidzki.*

---

65. **Umwandlungswärme des weissen Phosphors in den roten** von H. Giran (Compt. rend. **136**, 677—680. 1903). Gewöhnlich wird die Umwandlungswärme des weissen Phosphors in den roten gleich 192 Kal. angenommen. Da nun dieser Wert, im Vergleich zum Arsen (As gelb $= As$ amorph $+ 49$ Kal.), anormal gross erscheint, so versuchte ihn der Verf. von neuem zu bestimmen.

Zu diesem Zwecke berechnete er zunächst aus Troost und Hautefeuilles Dampfdruckmessungen (Ann. de Chim. (5) 2, 145), mittels der Clapeyronschen Gleichung, die Verdampfungswärmen des weissen und roten Phosphors, aus denen für die betreffende Umwandlungswärme tatsächlich eine bedeutend kleinere Zahl, nämlich 37·1 Kal., resultierte.

Nun verbrannte er die beiden Phosphormodifikationen in reinem Sauerstoff, in einer Mahlerschen Bombe und erzielte folgende Verbrennungswärmen:

$$P_2 \text{ weiss} + 5O = P_2O_5 + 3694 \text{ Kal.}$$
$$P_2 \text{ rot amorph.} + 5O = P_2O_5 + 3620 \text{ Kal.}$$
$$P_2 \text{ violett krist.} + 5O = P_2O_5 + 3606 \text{ Kal.},$$

aus denen für die Umwandlungswärme:

$$\left.\begin{array}{l} P \text{ weiss} = P \text{ rot amorph.} + 37 \text{ Kal.} \\ P \text{ rot amorph.} = P \text{ violett krist.} + 7 \text{ Kal.} \end{array}\right\} 44 \text{ Kal.}$$

ein ebenso kleiner Wert von 44 Kal. folgte.

In guter Übereinstimmung damit ergaben die Bestimmungen der Auflösungswärmen der beiden Phosphorarten für die betreffende Umwandlungswärme folgende



Zahlenwerte:

$$\left.\begin{array}{lll} P \text{ weiss} & = P \text{ rot amorph.} & + 42{\cdot}2 \text{ Kal.} \\ P \text{ rot amorph.} & = P \text{ violett krist.} & + 2{\cdot}3 \text{ Kal.} \end{array}\right\} 44{\cdot}5 \text{ Kal.}$$

Somit folgt, sowohl aus thermodynamischen Berechnungen, wie aus kalorimetrischen Bestimmungen, die Umwandlungswärme des weissen Phosphors in den roten zu etwa 40 Kal. *Zawidzki.*

---

66. Über Wirkung des Zinks auf Wasserbakterien von F. Dienert (Compt. rend. **136**, 707—708. 1903). Verf. findet, dass bakterienhaltiges Wasser durch metallisches Zink sterilisiert wird. Den Mechanismus dieser Wirkung versucht er auf Grund einiger Versuche folgendermassen zu deuten: Das metallische Zink wird von Wasserbakterien angegriffen, d. h. teilweise aufgelöst, die sich bildenden löslichen Zinksalze dringen in das Protoplasma der Mikroben hinein und verursachen somit ihren Tod. *Zawidzki.*

---

67. Katalytische Zersetzung des Äthylalkohols durch pulverisierte Metalle von P. Sabatier und J. B. Senderens (Compt. rend. **136**, 738—741. 1903). Nach Berthelot soll Alkohol durch blosse Wärmewirkung erst oberhalb 500° teilweise in Wasser und Äthylen, zum Teil aber in Wasserstoff und Aldehyd zersetzt werden. Jahn (Ber. d. d. chem. Ges. **13**, 987) beobachtete, dass sich dabei in Gegenwart von Zink bei 350° hauptsächlich Wasser und Äthylen bildet, und kürzlich konstatierte Ipatiew (Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 596, 3579; **35**, 1047, 1057), dass bei 600°, in Gegenwart von Zink und Eisen hauptsächlich Wasserstoff und Aldehyd, dagegen in Anwesenheit von Graphit Wasser und Äthylen gebildet werden. Ipatiew versuchte seine Beobachtungen dahin zu deuten, dass sich Alkohol primär in Wasser und Äthylen zersetzt und erst durch die unter dem Einflusse des Wassers sekundär gebildeten Metalloxyde seine Oxydation zu Aldehyd eingeleitet wird.

Die Versuche der Verff., welche in Gegenwart von reduziertem Kupfer, Kobalt, Nickel und Platinschwamm bei verhältnismässig niedrigen Temperaturen (von 150—420°) ausgeführt wurden, zeigten dagegen, dass bei niedrigen Temperaturen (bis 300°), besonders in Gegenwart von Kupfer, primär fast ausschliesslich die Dehydrogenisation des Alkohols zu Aldehyd erfolgt, und dass der Zerfall des gebildeten Aldehyds in Methan und Kohlenoxyd erst bei höherer Temperatur stattfindet.

Die dehydrogenisierenden Wirkungen reduzierter Metalle auf Alkohol und andere organischen Verbindungen glauben die Verff. auf intermediäre Bildung von Metallhydrüren (Katalyse durch Zwischenreaktionen) zurückführen zu dürfen.

Zawidzki.

---

68. Allgemeines über lösliche Fermente, welche Polysaccharide hydrolysieren von Em. Bourquelot (Compt. rend. **136**, 762—764. 1903). Verf. stellte vergleichende Betrachtungen über die Beziehung der hydrolysierenden Fermente zu Polysacchariden an, aus denen folgendes zu entnehmen ist: Die Hexabiosen, welche bei der Hydrolyse ausschliesslich *d*-Glukose liefern, werden jede durch ein besonderes Ferment gespalten, wie z. B.:

Maltose	durch	Maltase
Trehalose	„	Trehalase
Gentiobiose	„	Gentiobiase
Turanose	„	Turanase.

Ebenso verhalten sich Hexabiosen, welche bei der Hydrolyse in *d*-Glukose und eine zweite Hexose, z. B. *d*-Fruktose und *d*-Galaktose zerfallen. So werden hydrolysiert:

Saccharose	durch	Invertase
Laktose	„	Laktase
Melibiose	„	Melibiase.

Hexatriosen, welche von den genannten Hexabiosen abstammen, werden durch dieselben Fermente wie jene gespalten, aber diese Hydrolyse beschränkt sich nur auf Abspaltung einer einzigen Hexosemolekel. So wird aus der Gentianose durch Invertin nur die Lävulosemolekel abgetrennt, und zur weitern Spaltung muss ihr Gentiobiase zugesetzt werden.

Zur vollständigen Hydrolyse eines Polysaccharids werden also so viele besondere Fermente erforderlich sein, in wie viele Hexosen, vermindert um eine, ihre Molekel zerfallen kann.

Die geschilderten Hydrolysevorgänge scheinen, nach der Meinung des Ref., dazu geeignet zu sein, um die gleichzeitige Wirkungsweise mehrerer Katalysatoren zu studieren und das sogen. Koexistenzprinzip (siehe Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chem. **3**, 244) zu prüfen. Auch versprechen sie Aufklärung über die Bindungsart der verschiedenen Hexosen in komplizierten Polysaccharidmolekeln zu verschaffen.

Zawidzki.

---

69. Über den Mechanismus der lipolytischen Wirkungen von H. Pottevin (Compt. rend. **136**, 767—769. 1903). Die Umwandlungen, welche Fette im tierischen Organismus erleiden, sind noch wenig aufgeklärt. Bis jetzt kennt man nur ein einziges lösliches Ferment, die von Claude Bernard im pankreatischen Safte entdeckte Lipase, welches die Verseifung der Fette zu bewirken vermag. Aber die Verseifung der Fette unter dem Einflusse dieses Ferments verläuft ausserhalb des Organismus so träge, dass sie kaum mit den grossen Geschwindigkeiten zu vergleichen ist, mit welchen verschiedene Fette aus dem Blute verschwinden. Es schien somit sehr wahrscheinlich zu sein, dass die Steigerung der Wirksamkeit der Lipase im Blute durch Anwesenheit dritter Stoffe bedingt wird. Um hierüber Aufklärung zu bekommen, studierte der Verf. die Verseifungsgeschwindigkeit der Fette unter dem katalytischen Einflusse der Lipase, des Blutserums und der Gemische dieser beiden Stoffe. Die betreffenden Versuche ergaben, dass das Blutserum selbst keine verseifenden Wirkungen auf die Fette auszuüben vermag, seine Anwesenheit steigert aber die Wirksamkeit der Lipase sehr bedeutend (die Verseifungsgeschwindigkeit kann durch Serumzusätze auf das 100fache ihres ursprünglichen Wertes erhöht werden). Da diese beschleunigenden Wirkungen auch dem gekochten und von Eiweissstoffen befreiten Serum zukommen, so müssten sie durch seine Mineralstoffe bedingt werden. Tatsächlich zeigten auch dahingerichtete Experimentaluntersuchungen, dass die Wirksamkeit der Lipase durch Zusätze von *Ca*- und *Mg*-Salzen (Chloride, Phosphate, Sulfate, Acetate und Laktate) sehr stark, durch Zusätze entsprechender *Na*- und *K*-Salze bedeutend gesteigert wird. (Diese beschleunigenden Wirkungen der Neutralsalze sind zwar analog, aber dennoch kaum vergleichbar mit denjenigen, welche bei der Katalyse

des Methylacetats, der Inversion des Rohrzuckers durch Säuren und analogen Prozessen beobachtet wurden. Ref.)

Auf Grund obiger Versuche stellt sich der Verf. den Resorptionsvorgang der Fette folgendermassen vor: In dem Magen verbinden sie sich teilweise mit der Lipase, werden darauf auf ihrem weitern Wege emulgiert und gelangen in dieser Gestalt in das Blut, wo sie schliesslich unter dem beschleunigten Einflusse von Mineralsalzen schnell verseift werden. *Zawidzki.*

---

70. **Über die katalytische Zersetzung primärer Alkohole durch fein zerteilte Metalle** von P. Sabatier und J. B. Senderens (Compt. rend. **136**, 921—924. 1903). Ebenso wie Äthylalkohol werden auch andere primäre Fettalkohole durch fein verteilte Metalle derart zersetzt, dass sich zunächst, entsprechend der Gleichung:

$$C_nH_{2n+1}CH_2OH = H_2 + C_nH_{2n+1}COH,$$

ein Aldehyd bildet, welches seinerseits, insbesondere bei höhern Temperaturen, Kohlenoxyd abspaltet:

$$C_nH_{2n+1}COH = C_nH_{2n+2} + CO.$$

Mit reduziertem Kupfer verläuft die erste dieser Reaktionen bei niedern Temperaturen (von 200—300°) ziemlich glatt, ohne Bildung grösserer Mengen von Nebenprodukten (Ausbeute an Aldehyd beträgt ca. 50%), und im allgemeinen erfolgt sie um so leichter, je kleiner das Molekulargewicht des betreffenden Alkohols ist. Beim Überschreiten einer gewissen Temperaturgrenze (von 300—400°) beginnt sodann die zweite Reaktion.

In Gegenwart von reduziertem Kobalt, Nickel und Platinschwamm verlaufen beide Reaktionen gleichzeitig auch bei niedern Temperaturen, so dass man z. B. in Gegenwart von Platinschwamm nur Spuren von Aldehyd nachzuweisen vermag. *Zawidzki.*

---

71. **Über die katalytische Zersetzung des Allyl- und Benzylalkohols und der sekundären und tertiären Fettalkohole durch feinzerteilte Metalle** von P. Sabatier und J. B. Senderens (Compt. rend. **136**, 983—986. 1903). Frühere Versuche der Verff. (**37**, 636, 638, 640; **41**, 406; **42**, 116) hatten ergeben, dass reduziertes Kupfer die ungesättigten organischen Verbindungen zu hydrogenisieren vermag. Im Einklang damit finden sie, dass es auch den Allylalkohol statt in Akrylaldehyd und Wasserstoff in Propylaldehyd umwandelt.

Benzylalkohol wird durch reduziertes Kupfer erst gegen 300° zu Benzaldehyd dehydrogenisiert. Bei 380° beginnt die Zersetzung des gebildeten Benzaldehyds in $C_6H_6 + CO$ und $CH_3C_6H_5 + CO_2$.

Katalytische Spaltung sekundärer Alkohole in Ketone und Wasserstoff erfolgt im allgemeinen bedeutend leichter und auch glatter als diejenige der primären Alkohole zu Aldehyden. Bei Anwendung von reduziertem Kupfer und Platinschwamm bekommt man auch bei höhern Temperaturen fast ausschliesslich die entsprechenden Ketone, deren Ausbeute ca. 75% beträgt. In Gegenwart von reduziertem Kobalt und Nickel treten stets, wenn auch in beschränktem Masse, Nebenreaktionen ein.

Tertiäre Alkohole werden im allgemeinen in Äthylenkohlenwasserstoffe und Wasser gespalten. Mit Kupfer erfolgt diese Zersetzung glatt, dagegen veranlasst

Nickel bei höhern Temperaturen Abscheidung von Kohle und andern Nebenprodukten. *Zawidzki.*

72. **Über das Wirkungsgesetz des Trypsins auf Gelatine** von V. Henri et Laguier des Bancels (Compt. rend. **136**, 1088—1090, 1581—1582. 1903). Bis jetzt gab es keine bequeme Methode, um den Verlauf der Wirksamkeit proteolytischer Fermente quantitativ zu verfolgen. Meistenteils hatte man zu diesem Zwecke die Zeit bestimmt, in welcher entweder eine bekannte Eiweissmenge verdaut oder eine Gelatinelösung verflüssigt wurde.

Nun beobachteten die Verff., dass unter dem Einflusse proteolytischer Fermente die elektrische Leitfähigkeit einer Gelatinelösung stetig zunimmt, und versuchten auf diese Weise den zeitlichen Verlauf der Verdauung zu verfolgen. Dahingerichtete Versuche über die Wirkungsart eines Gemenges von Pankreassaft und Kinase auf Gelatine gaben ihnen sehr genaue und vollkommen reproduzierbare Resultate, aus denen hervorgeht, dass die tryptische Verdauung der Gelatine nach der logarithmischen Geschwindigkeitsgleichung verläuft und somit denselben Gesetzen, wie die Wirkungen der meisten Fermente auf Kohlehydrate, unterworfen ist. *Zawidzki.*

73. **Über Verbindungen des Aluminiumchlorids, die Fermentfunktionen aufweisen** von G. Gustavson (Compt. rend. **136**, 1065—1067. 1903). Beim Einwirken des Aluminiumchlorids oder Aluminiumbromids auf Äthylchlorid, resp. Äthylbromid bilden sich Additionsprodukte von der Zusammensetzung Al_2X_6, C_8H_{16}, die ihrerseits mit Benzol noch kompliziertere Additionsverbindungen von der Zusammensetzung $Al_2X_6 . C_8H_{16} . 6\,C_6H_6$ eingehen, welche im Überschusse des Benzols unlöslich sind. Lässt man auf diese letztern Verbindungen Äthylbromid einwirken, so entweicht Bromwasserstoff, und ein Wasserstoffatom der Benzolmolekel wird durch die Äthylgruppe substituiert. Fügt man dem Reaktionsprodukt neue Mengen von Benzol und hierauf von Äthylbromid hinzu, so wird zunächst die Additionsverbindung regeneriert und hierauf die Substitution der addierten Benzolmolekeln bewirkt. Auf diese Weise kann man mit geringen Quantitäten der Verbindung $Al_2X_6 . C_8H_{16}$ verhältnismässig sehr grosse Mengen von Benzol mit Äthylbromid synthetisieren. Dementsprechend verrichten also diese Additionsverbindungen die Funktionen eines anorganischen Ferments (Katalysatoren durch Bildung von Zwischenprodukten).

Die bekannte Friedel-Craftssche Synthese wird eben durch derartige Additionsverbindungen eingeleitet Lässt man nämlich bei ihrer Ausführung Benzol oder seine Homologen auf Halogenalkyle in Gegenwart des Aluminiumchlorids einwirken, so resultieren stets zwei nebeneinander gelagerte Flüssigkeitsschichten, von denen die untere die fraglichen Additionsverbindungen enthält. Bei Einwirkung von Benzol auf Äthylchlorid zeigt die sich dabei bildende Additionsverbindung die Zusammensetzung: $Al_2Cl_6 . C_6H_3 . 3\,C_2H_5$. Sie verbindet sich leicht mit 6 Mol. Benzol, 5 Mol. Toluol, 4 Mol. Metaxylol, 3 Mol. Mesitylen und 1 Mol sym. Triäthylbenzol, und vermag dieselben mit Äthylchlorid zu synthetisieren. *Zawidzki.*

74. **Über sukzessive Einwirkung von Säuren und löslichen Fermenten auf Polysaccharide** von E. Bourquelot et H. Hérissey (Compt. rend. **136**,

1143—1146. 1903). Durch frühere Untersuchungen (Compt. rend. **135**, 1416) hatten die Verff. festgestellt, dass vollständige Hydrolyse der Gentianose, einer Hexotriose, die aus einem Mol Levulose und zwei Mole Dextrose zusammengesetzt ist, auf vier verschiedenen Wegen ausgeführt werden konnte, indem man auf ihre Lösungen sukzessive: 1. Invertase und Gentiobiase; 2. 0·3% H_2SO_4 und 3·0% H_2SO_4; 3. Invertase und 3·0% H_2SO_4 und 4. 0·3% H_2SO_4 und Gentiobiase einwirken lässt. In allen diesen Fällen verläuft die Hydrolyse derart, dass zunächst die Spaltung der Gentianose in Levulose und Gentiobiose und darauf die Spaltung der Gentiobiose in zwei Mole Dextrose erfolgte.

Analog wie bei der Gentianose erfolgt auch die Spaltung mancher komplexen Polysaccharide, die in Palmenkernen enthalten sind und durch Hydrolyse Mannose liefern, ebenfalls in einer ganz bestimmten Reihenfolge. Die meisten dieser Polysaccharide werden durch Seminase (ein lösliches Ferment, enthaltend in keimendem Korn aus Luzern) erst nach vorheriger partieller Hydrolyse durch Mineralsäuren vollständig gespalten. *Zawidzki.*

---

75. Über diastatische Spaltung des Salols von E. Pozzi-Escot (Compt. rend. **136**, 1146—1147. 1903). Die Frage, ob Lipasen ausser den echten Estern auch Phenolester katalytisch zu spalten vermögen, wurde von manchen Forschern in bejahendem, von andern aber in verneinendem Sinne beantwortet. Die vom Verf. angestellten vergleichenden Versuche mit einer aus Rizinussamen erhaltenen Lipase hatten ergeben, dass dieses Ferment gegen Salol praktisch wirkungslos ist obwohl es Äthylbutyrat sehr energisch zu zersetzen vermag. *Zawidzki.*

---

76. Über die Umkehrbarkeit der lipolitischen Wirkungen von H. Pottevin (Compt. rend. **136**, 1152—1155. 1903). Die Umkehrbarkeit diastatischer Wirkungen, welche neues Licht auf den Mechanismus der chemischen Prozesse in lebenden Zellen wirft, wurde zuerst von Croft Hill (**29**, 171; **48**, 249) angezeigt, dem es gelang, mit Hilfe der Maltase die Kondensation der Glukose zu Revertose (Isomaltose nach Emmerling, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 600, 2206) durchzuführen. Später beobachteten Kastle und Löwenhardt (**41**, 115) die Bildung von Äthylbutyrat aus seinen Komponenten unter dem Einflusse pankreatischer Diastasen, — Hanriot (Compt. rend. **132**, 212) bewirkte mittels der Serolipase die Esterifizierung des Glycerins mit einigen Mineral- und Fettsäuren: — Emmerling (**41**, 637) erhielt Amygdalin durch Einwirkung des Emulsins auf ein Gemisch von Glukose mit Mandelsäurenitrilglukosid, und schliesslich hatten E. Fischer und Armstrong (Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3144), durch Einwirkung einer Diastase aus Kephyrpilzkörnern, die Kondensation der Glukose mit Galaktose zu einer neuen Hexobiose, — der sogen. Isolaktose, durchgeführt.

Im Anschluss an diese interessanten Untersuchungen hatte der Verf. festgestellt, dass die pankreatische Lipase befähigt ist, das Glyzerin mit der Ölsäure zu einem Glyzerinmonooleat zu esterifizieren. Seine Versuche ergaben, dass in einer Glyzerinlösung auf solche Weise, im Laufe von acht Tagen, 33% der zugesetzten Ölsäure verestert, und umgekehrt, in einer wässerigen Lösung, von dem gebildeten Monooleat ca. 87% verseift wurden.

Hieran anknüpfend möchte der Ref. bemerken, dass durch katalytische Wirkungen der Diastasen nur solche Reaktionen in beiden entgegengesetzten

Richtungen beschleunigt werden, die zu Gleichgewichtszuständen führen. Könnte aber das Gleichgewicht derartiger Reaktionen, durch Veränderung des Mediums, in welchem sie sich abspielen, nach der einen oder andern Seite verschoben werden, — so würde dadurch den Diastasen die Möglichkeit gegeben, je nach den Umständen entgegengesetzte Prozesse einzuleiten. So z. B. könnten ein und dieselben Diastasen aus den konzentrierten Pflanzensäften (während der Reifezeit der Samen) solche Reservestoffe abscheiden, die sie in Gegenwart eines Überschusses von Wasser (während der Keimzeit) zu spalten und aufzulösen vermögen. *Zawidzki.*

---

77. Über Einwirkung des Emulsins auf Salicin und Amygdalin. Theorie der Wirkung des Emulsins von V. Henri und S. Lalou (Compt. rend. **136**, 1693—1694. 1903). Untersuchungen der Wirkungsart des Emulsins auf Salicin hatten Henri (Lois de l'action des diastases. 1903) zu der Hypothese geführt, dass das Ferment zugleich mit Salicin wie mit seinen Zersetzungsprodukten intermediäre Additionsverbindungen eingeht. Nun ergab aber die mathematische Formulierung der Geschwindigkeit der Hydrolyse des Salicins, dass derselbe Ausdruck erhalten wird, ob man als wirksamen Bestandteil den freien oder den gebundenen Teil des Ferments annimmt. Zur Beantwortung der Frage nach dem wirksamen Bestandteil des Emulsins mussten also neue Versuchsanordnungen getroffen werden, und die Verff. studierten zu diesem Zwecke die Geschwindigkeiten der Einwirkung dieses Ferments auf Salicin und Amygdalin und die Gemische dieser beiden Glukoside. Dabei stellte es sich heraus, dass die Geschwindigkeit der Einwirkung des Emulsins auf ein Gemisch von Salicin mit Amygdalin im allgemeinen grösser als jede der einzelnen Geschwindigkeiten, aber kleiner als deren Summe ist. Hieraus folgerten die Verff., dass es gerade die intermediären Additionsverbindungen des Ferments an die Glukoside sind, denen eine katalytische Wirksamkeit zukommt. *Zawidzki.*

---

78. Einfluss der Temperatur auf das Leitvermögen von Lösungen der Elektrolyte von W. R. Bousfield und T. M. Lowry (Proc. Roy. Soc. **71**, 42—54. 1903). Von Kohlrausch ist der Schluss gezogen worden, dass das Leitvermögen unendlich verdünnter Lösungen bei -38.5^0 Null werden würde (das Gefrieren des Wassers sei ausgeschlossen). Die Verff. bestreiten nun diesen Schluss und zeigen durch Messungen der Leitfähigkeit von Glas bei verschiedenen Temperaturen (also im Gebiet der starken Unterkühlung), dass die Extrapolation der aus Messungen zwischen 2—34° erhaltenen Leitfähigkeit — Temperaturkurve von wässerigen Lösungen auf den Nullpunkt der Leitfähigkeit nicht zulässig ist. Aus den Messungen von Thorpe und Rodger haben die Verff. für die Änderung der innern Reibung mit der Temperatur eine Formel berechnet, die nicht nur dieselbe Form, sondern auch dieselben Konstanten hat, wie die von Kohlrausch für die Leitfähigkeit des Wassers benutzten, und zwar:

$$\eta_t = \eta_{18}\{1 + \alpha(t-18) + \beta(t-18)^2\}, \text{ bzw. } k_t = k_{18}\{1 + \alpha(t-18) + \beta(t-18)^2\}.$$

$$\alpha = +0.0251, \text{ bzw. } +0.0254, \quad \beta = +0.000115, \text{ bzw. } 0.000130.$$

Auf ähnliche Weise haben Verff. für einige andere ionisierende Lösungsmittel den Leitfähigkeitsnullpunkt berechnet.

Die Verff. diskutieren die allgemeine Form der Leitfähigkeitskurve und kommen zu dem Schluss, dass dieselbe von der Form $\cap$ ist, und heben besonders hervor, dass eine Wendung in der Kurve allgemein und nicht aussergewöhnlich ist.

Alex. Findlay.

---

79. Notiz über den Einfluss des Quecksilberdampfes auf das Heliumspektrum von J. N. Collie (Proc. Roy. Soc. 71, 25—27. 1903). Durch Anwesenheit von Quecksilberdampf wird das Spektrum von Helium in einem unter 2—5 mm Druck gefüllten Rohre etwas modifiziert. Unter anderm verschwinden drei *He*-Linien aus dem Spektrum des negativen Glimmlichtes, und im Orange tritt die Quecksilberlinie 6151, die im Plückerschen Rohre nicht zu sehen ist, sehr deutlich hervor. In andern mit Argon, Krypton, Wasserstoff usw. gefüllten Röhren konnte diese Linie nicht wahrgenommen werden. Ferner ist das so erhaltene Spektrum sehr rein; in allen Fällen war die Abwesenheit von Licht zwischen den Linien auffallend.

Der Verf. weist darauf hin, dass eine Helium-Quecksilberröhre, die nur die kleinste Spur Wasserstoff enthält, als Normalröhre zu spektroskopischen Messungen sehr wertvoll sein würde, da sie ein aus vierzehn Bezugslinien (darunter *C* und *F*) bestehendes Spektrum liefert. Diese Linien haben alle die Helligkeit 10 und sind über das ganze Spektrum sehr gleichmässig verteilt. Die Linien sind folgende:

He	rot	7065		*Hg*	grün	5461	
He	rot	6677		*He*	grün	5016	
H	rot	6563	*C*	*He*	grün	4922	
Hg	orange	6151		*H*	grün	4861	*F*
He	gelb	5876		*He*	blau	4713	
Hg	gelb	5790		*He*	violett	4472	
Hg	gelb	5769		*Hg*	violett	4359	

Alex. Findlay.

---

80. Über einige Eigenschaften von Legierungen der Gold-Silberreihe von W. C. Roberts-Austen und T. K. Rose (Proc. Roy. Soc. 71, 161—163. 1903). Die Verff. haben die Gefrierpunkte der Gold-Silberlegierungen mittels eines Roberts-Austenschen Pyrometers bestimmt. Die erhaltene Kurve verläuft stetig ohne Knick zwischen den Gefrierpunkten des Goldes und des Silbers, wie ja auch von Gautier vor mehrern Jahren gefunden wurde. Der erste Teil der Kurve (von 0 bis etwa 50 Atomproz. Silber) verläuft fast horizontal, und die aus 50 Atomproz. Silber bestehende Legierung hat einen nur um 3° niedern Schmelzpunkt wie das reine Gold. Folgende Schmelzpunkte wurden gefunden:

Atomproz. des Goldes	Gefrierpunkt
100·00	1064°
70·25	1061
49·97	1061
39·89	1046
30·07	1044
20·28	1028
10·23	1001
0	960

Die Legierungen bestehen alle aus kleinen Körnchen, und wegen der Leichtigkeit, mit welcher sie gleichförmig zu erhalten sind, schlagen die Verff. sie zur Prüfung von Barren und Münze vor. *Alex. Findlay.*

---

81. **Die spezifische Wärme von Metallen und die Beziehung zwischen spezifischer Wärme und Atomgewicht** von W. A. Tilden (Proc. Roy. Soc. **71**, 220—221. 1903). Folgende Werte der mittlern spezifischen Wärme zwischen den genannten Temperaturen sind erhalten worden.

Temperatur	Aluminium	Nickel	Kobalt	Silber	Platin
— 182 — + 15°	0·1677	0·0838	0·0822	0·0519	0·0292
— 78 — + 15	0·1984	0·0975	0·0939	0·0550	—
+ 15 — 100	—	0·1084	0·1030	0·0558	0·0315
15 — 185	0·2189	0·1101	0·1047	0·0561	—
15 — 335	0·2247	—	—	—	—
15 — 350	—	0·1186	0·1087	0·0576	—
15 — 415	—	0·1227	—	—	—
15 — 435	0·2356	0·1240	0·1147	0·0581	0·0338
15 — 550	—	0·1240	0·1209	—	—
15 — 630	—	0·1246	0·1234	—	—
0 — 1000	—	—	—	—	0·0377[1])
0 — 1177	—	—	—	—	0·0388[1])

Die Annahme einer konstanten Atomwärme bei dem absoluten Nullpunkte scheint unhaltbar zu sein.

Die spezifischen Wärmen von einem Nickelstahl und von Nickel- und Silbersulfid sind auch gemessen worden. *Alex. Findlay.*

---

82. **Ein Versuch, die relativen Mengen von Krypton und Xenon in atmosphärischer Luft zu berechnen** von W. Ramsay (Proc. Roy. Soc. **71**, 421—426. 1903). Der Verf. hat eine grosse Menge Luft verflüssigt und die darin enthaltenen Mengen von Argon, Krypton und Xenon nach Entfernung von Stickstoff durch fraktionierte Destillation bestimmt. Dabei hat er gefunden, dass die Luft enthält:

Krypton: 1 Teil auf 7 Millionen Teile Luft, dem Gewichte nach,
oder: 1 „ „ 20 „ „ „ , dem Volumen nach.
Xenon: 1 „ „ 40 „ „ „ , dem Gewichte nach,
oder: 1 „ „ 170 „ „ „ , dem Volumen nach.

Der Verf. hat ferner eine sorfältige Bestimmung der Dichte von Krypton ausgeführt und dieselbe zu 40·81 ($O = 16$) gefunden. Daraus folgt als Verbindungsgewicht des Kryptons 81·62 (frühere Bestimmungen ergaben 81·28).

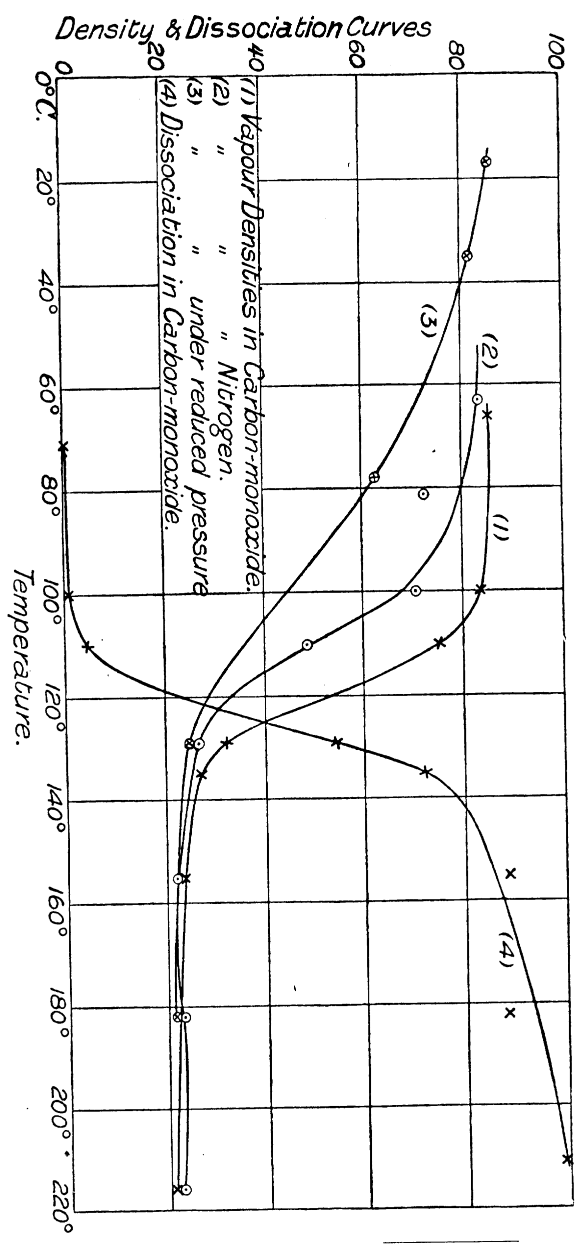
Alex. Findlay.

---

83. **Einige physikalische Eigenschaften des Nickelcarbonyls** von J. Dewar und H. O. Jones (Proc. Roy. Soc. **71**, 427—439. 1903). Die Verff. haben eine Reihe Dampfdichtebestimmungen von Nickelcarbonyl nach der V. Meyerschen

[1]) Violle, Compt. rend. **85**, 543.

Methode zwischen 63 und 216° ausgeführt. Die Verdampfung geschah in einer Atmosphäre von Wasserstoff, Stickstoff, Äthylen oder Kohlenoxyd, wodurch der Einfluss der verschiedenen Gase, der Geschwindigkeit der Diffusion und der Anwesenheit eines der Dissociationsprodukte auf die Dampfdichte beobachtet werden konnte. Die erhaltenen Resultate sind aus der beistehenden Fig. leicht zu entnehmen.



Ferner haben die Verff. den Dampfdruck bei verschiedenen Temperaturen nach der statischen Methode gemessen und folgende Zahlen erhalten:

— 9°	94·3 mm
— 7	104·3
— 2	129·1
0	144·5
+ 10	215·0
16	283·5
20	329·5
30	461·9

Sie sind durchweg höher als die von Mittasch (**40,** 1) erhaltenen. Die kritische Temperatur wurde zwischen 191 und 195° gefunden; wegen der Anwesenheit von Kohlenoxyd schätzen die Verff. die kritische Temperatur auf etwa 200°. Der kritische Druck hat den Wert von etwa 30·4 Atm. Die van der Waalssche Konstante b ist gleich 15·5, das Molekularvolumen beim Siedepunkt ist gleich 136, und die kritische Dichte scheint ca. 0·46 zu sein.

Alex. Findlay.

---

84. Beziehungen zwischen den Spektren und den Verbindungsgewichten von C. Runge (Phil. Mag. [6] **6,** 698—701. 1903). Gegen die Berechnungsweise

von W. M. Watts (siehe oben) erhebt der Verf. den gewichtigen Einwand, dass letzterer nicht homologe Spektrallinien verglichen hat, und dass deshalb die Berechnungen von Watts ohne Wert sind. *Alex. Findlay.*

---

85. **Ein Studium des Selenelements** von A. H. Pfund (Phil. Mag. [6] **7**, 26—39. 1904). Wird ein aus Graphit und Selen bestehendes Element dem Lichte ausgesetzt, so ändert sich bekanntlich dessen Widerstand, und diese Änderung ist ganz davon unabhängig, ob während der Belichtung ein elektrischer Strom durch das Element geschickt wird oder nicht. Die Empfindlichkeit des Elements gegen das Licht ist für das Spektrumgebiet um $0{\cdot}7\,\mu$ ein Maximum, auch wenn dem sehr reinen Selen verschiedene Metallselenide beigemischt werden. Die nicht sehr definitive Erklärung des Verf. läuft dahin aus, dass das kristallinische Selen unter der Einwirkung des Lichts eine Veränderung erleide, indem es etwa in eine andere besser leitende Kristallform umgewandelt wird. *Alex. Findlay.*

---

86. **Die Beziehung der Geschwindigkeit der Wiedervereinigung von Ionen in der Luft zu der Lufttemperatur** von R. K. Mc Clung (Phil. Mag. [6] 6, 655—666. 1903). Bei allen Temperaturen zwischen 15 und 300° lässt sich der Einfluss der Temperatur auf die Wiedervereinigung von Ionen in der Luft durch die Formel (von Rutherford) ausdrücken: $\frac{dn}{dt} = -\alpha n^2$, wo n die Anzahl der Ionen pro Kubikzentimeter und α den Koeffizienten der Wiedervereinigung bedeuten. Der Wert von α nimmt ganz beträchtlich mit der Temperatur zu, aber der Verf. hat keine einfache Beziehung zwischen der Zunahme von α und der Temperatur auffinden können. *Alex. Findlay.*

---

87. **Der Einfluss der Temperatur auf die durch Röntgenstrahlen hervorgebrachte Ionisation in Gasen** von R. K. Mc Clung (Phil. Mag. [6] 7, 81—95. 1904). Entgegen dem Befunde von Perrin (Ann. Chim. Phys. **11**, 496) findet der Verf., dass in einem gegebenen Volumen eines Gases von konstant gehaltener Dichte, der Grad der Ionisation durch Röntgenstrahlen von gegebener Intensität unabhängig von der Temperatur des Gases ist. *Alex. Findlay.*

---

88. **Die Vereinigung von Wasserstoff und Chlor unter dem Einfluss des Lichts** von P. V. Bevan (Proc. Roy. Soc. 72, 5—6. 1903. Auszug). Hauptzweck der vorliegenden Arbeit war das Studium der bei der Belichtung eines Wasserstoffchlorgemisches beobachteten anfänglichen Ausdehnung des sogenannten Draperschen Effekts. Als einzige Ursache der Ausdehnung, findet der Verf. die durch Vereinigung des Wasserstoffs und Chlors hervorgebrachte Temperaturerhöhung, die mittels eines Widerstandsthermometers aus dünnem Platindraht gemessen wurde.

Was die Induktionsperiode betrifft, so findet der Verf. im Einklang mit andern Forschern, dass die Vereinigung der Gase nur während der Belichtung stattfindet und durch die Anwesenheit von Wasserdampf beschleunigt wird. Entgegen dem Befunde von Mellor (**45**, 249) findet der Verf., dass die Vereinigung des Chlors und Wasserstoffs mit grösserer Leichtigkeit stattfindet, wenn das Chlor

vorher dem Lichte ausgesetzt worden war. Eine vorherige Belichtung des Wasserstoffs war aber ohne Einfluss. Wenn das Chlor nach der Belichtung durch Wasser geleitet wird, so verliert es seine grössere Aktivität. Der Verf. schliesst auf die Bildung einer aus der Wechselwirkung zwischen Chlor und Wasserdampf entstandenen intermediären Verbindung und findet für diese Annahme eine Stütze darin, dass sowohl im belichteten Chlorgas, als auch im Wasserstoffchlorgemisch Keime gebildet werden, auf welche Kondensation und Wolkenbildung stattfinden können. Die Natur dieser intermediären Verbindungen hat der Verf. nicht aufgeklärt, er neigt aber zu der Ansicht, „dass sie molekulare Aggregate sind, in welchen die individuellen Atome in die Wirkungssphäre voneinander eintreten und so, ohne grosse Einwirkung auf das ganze Individuum, Intraaggregatsysteme bilden können, die sich alsdann zersetzen können und dem stabilern System, Wasser plus Chlorwasserstoffsäure, Platz geben.“ *Alex. Findlay.*

---

89. Die Spektren von Neon, Krypton und Xenon von E. C. C. Baly (Proc. Roy. Soc. 72, 84—87. 1903). Der Verf. hat die Spektren obiger Gase eingehend und sorgfältig untersucht. Die Wellenlängen der verschiedenen Linien wurden photographisch mit einer Genauigkeit von $\pm 0{\cdot}03$ Ångströmeinheit gemessen. Die Spektren bestehen alle aus hellen Linien und sind in jedem Falle für das betreffende Gas charakteristisch. Während das Neon nur ein Spektrum aufweist, zeigen das Krypton und das Xenon deren zwei; das eine bei der gewöhnlichen Entladung, das andere bei Einschaltung einer Leydener Flasche und einer Funkenstrecke. Tabellen der Wellenlängen werden angegeben.

Alex. Findlay.

---

90. Die gesamte und die freie Energie des Bleisammlers von R. A. Lehfeldt (Electrochemist and Metallurgist 3, 126—134. 1903). In diesem kurzen, in der ersten Sitzung der Faraday-Society gehaltenen Vortrag lenkt der Verf. die Aufmerksamkeit auf einige Anwendungen der elektrochemischen Theorien auf das Problem des Bleisammlers, unter besonderer Hervorhebung des Unterschieds zwischen der gesamten und der freien Energie. Die Werte dieser beiden Faktoren hat der Verf. aus den zuverlässigsten Daten berechnet und graphisch gezeichnet. Die Kurven für die beiden Energien schneiden sich bei einer Konzentration von 0·006 Molen Säure auf (1—0·006) Mole Wasser; d. h., bei dieser Konzentration hat der Ausdruck $T\frac{d\pi}{dT}$ den Wert Null. Experimentell ist diese Konzentration von Dolezalek zu 0·012 Molen Säure auf (1—0·012) Mole Wasser bestimmt worden. Obwohl die Theorie im grossen und ganzen im Einklang mit den experimentellen Resultaten steht, ist die Übereinstimmung doch nicht so gut, wie zu erwarten wäre, wenn die Konstanten der Säurelösungen einer systematischen Neubestimmung unterzogen würden. *Alex. Findlay.*

---

91. Elektrolytische Apparate von F. M. Perkin (Electrochemist and Metallurgist 3, 22—27. 1903). Der Verfasser beschreibt einige neue, für die elektrochemische Analyse sehr zweckmässige Formen von Elektroden. Die Kathode besteht aus starkem Platinblech, bzw. Platindrahtnetz, und die Anode aus mehrfach umbogenem Platindraht. Es werden auch rotierende Elektroden beschrieben.

Alex. Findlay.

---

92. Die Bestimmung von spezifischen Wärmen, insbesondere bei niedrigen Temperaturen von H. E. Schmitz (Proc. Roy. Soc. **73**, 177—193. 1903). Der Verf. hat die mittlere spezifische Wärme von verschiedenen Metallen zwischen etwa — 185 und 15°, bzw. — 185 und 0°, resp. zwischen 20 und 100° gemessen. Die bei niedrigen Temperaturen benutzte Methode geschah einmal nach der Mischungsmethode und das andere Mal durch Wägen des gebildeten Eises. Im ersten Falle wurde das Stück Metall mittels flüssiger Luft, deren Temperatur durch ein Platinthermometer bestimmt wurde, abgekühlt und alsdann in das mit Wasser angefüllte Kalorimeter gebracht. Aus der Temperaturerniedrigung liess sich dann die spezifische Wärme des Metalls berechnen. Im zweiten Falle brachte man das abgekühlte Metall in Wasser von 0° und wog das auf dem Metall gebildete Eis.

Die erhaltenen Resultate gibt folgende Tabelle wieder.

Metall	Mittlere spez. Wärme (Quecksilberskala) nach der Mischungsmethode zwischen — 185 und 15°	nach der Eismethode zwischen — 185 und 0°
Kupfer (rein)	0·0800	0·0793
Thallium (ungef. rein)	0·0301	—
Blei (rein)	0·0294	0·0300
Blei (käufl.)	0·02935	—
Aluminium (ungef. rein)	0·1724	0·1735
Aluminium (käufl.)	0·153	—
Gusseisen	0·0893	—
Nickel (ungef. rein)	0·0843	0·0823
Kobalt (ungef. rein)	0·0843	0·0836
Zink (rein)	0·0839	0·08495
Zink (ungef. rein)	0·085	—
Zink (käufl.)	0·0835	—
Silber (ungef. rein)	0·0514	0·05195
Zinn (rein)	0·0498	0·05085
Zinn (käufl.)	0·050 (?)	—

Folgende Tabelle enthält die Werte der mittlern spezifischen Wärmen bei — 85 und + 60° und die Werte der Atomwärmen.

Metall	Spez. Wärme für die mittlern Temperaturen		Atomwärme bei den mittlern Temperaturen	
	— 85°	+ 60°	— 85°	+ 60°
Aluminium (ungef. rein)	0·172	0·218	4·66	5·91
Nickel (ungef. rein)	0·0840	0·1094	4·93	6·42
Kobalt (ungef. rein)	0·0840	0·108	4·97	6·37
Kupfer (rein)	0·0798	0·0936	5·08	5·95
Zink (rein)	0·0836	0·0931	5·47	6·09
Silber (ungef. rein)	0·0512	0·0559	5·53	6·03
Zinn (rein)	0·0497	0·0552	5·91	6·57
Thallium (ungef. rein)	0·0300	0·0326	6·12	6·65
Blei (rein)	0·0293	0·0305	6·06	6·31

Eine andere Bestimmung der spezifischen Wärme des Aluminiums (99·5 Reinheit) ergab 0·2191 für die spezifische Wärme zwischen 20 und 100°.

Alex. Findlay.

93. Die Zahlenwerte der Elemente von E. J. Mills (Phil. Mag. [6] 5, 543—549. 1903). Vom Verf. ist schon früher gezeigt worden, dass die Zahlenwerte der Elemente von der Form:

$$y = pn - n\left(\frac{n}{n+1}\right)^x$$

sind, wo p die Gruppennummer, $n+1$ die Anzahl Perioden im System und x bestimmte ganzzahlige Werte sind. Soweit bekannt, lassen sich alle Verbindungsgewichte der Elemente, ausser Wasserstoff, durch obige Formel ausdrücken, wenn $n = 15$, und y zwischen 0 und 240 variiert. Es folgt eine Besprechung der Bestimmungen vom Verhältnis $H:O$, wobei auf einige experimentelle Schwierigkeiten und Fehlerquellen hingewiesen wird. *Alex. Findlay.*

---

94. Über die Zerlegung von elementaren Substanzen in ihre Urbestandteile und die spontane molekulare Aktivität des Radiums von H. Wilde (Mem. and Proc. of the Manchester Lit. and Phil. Soc. 48, Pt. 1. 1903). Auf die Theorien des Verf. ist schon früher aufmerksam gemacht worden (**19**, 514). Der Verf. will jetzt zeigen, wie das Radium sich in sein System der Elemente einfügt.

Das einzige, das zu bemerken wäre, ist, dass die unbesetzte Stelle, die das Radium nunmehr einnimmt, mit der Zahl 184 belegt ist, während ja doch von Frau Curie das Verbindungsgewicht des Radiums zu 225 gefunden worden ist.

Alex. Findlay.

---

95. Die Radioaktivität des Urans von E. Rutherford und F. Soddy (Phil. Mag. [6] 5, 441—445. 1903). Die Verff. haben Versuche ausgeführt, um die Geschwindigkeiten zu bestimmen, mit welchen das Uran X seine Aktivität verliert, und das von Uran X freie Uran sich wieder erholt (vgl. **45**, 122). Die Aktivität des Urans X erreicht ihren halben Wert in etwa 22 Tagen, und das Uran gewinnt seine Aktivität mit derselben Geschwindigkeit wieder, mit der das Uran X die seinige verliert. Das Uran ist insofern besonders interessant, dass es eine nicht trennbare Aktivität, bestehend aus α-Strahlen, gibt, und dass die α-Strahlen in der Ausstrahlung des Urans X nicht anwesend sind. Dies ist wahrscheinlich ein Fall des allgemeinen Gesetzes, dass jede Art radioaktiver Materie an und für sich nur eine homogene Strahlung erzeugt, und dass in allen Fällen die α-Strahlung zuerst ausgesandt wird, während die β-Strahlung erst in den letzten Stadien der Desaggregation gebildet wird. *Alex. Findlay.*

---

96. Eine vergleichende Studie der Radioaktivität des Radiums und des Thoriums von E. Rutherford und F. Soddy (Phil. Mag. [6] 5, 445—457. 1903). Das Radium und das Thorium sind in vieler Beziehung analog, denn beide geben eine radioaktive Emanation, die ihrerseits eine Aktivität auf umgebende Gegenstände induziert. In seinen Einzelheiten aber ist das Verhalten in den beiden Fällen ziemlich verschieden. Während z. B. die Aktivität der Thoremanation ihren halben Wert in einer Minute erreicht, findet dies bei der Radiumemanation erst nach etwa vier (3·71) Tagen statt. Das Verklingen der Aktivität folgt dem gewöhnlichen Gesetz $I_t / I_0 = e^{-\lambda t}$, und aus den Messungen folgt $\lambda = 2{\cdot}16 \cdot 10^{-6}$, wenn t in Sekunden ausgedrückt wird.

Im festen Zustande geben die Radiumverbindungen eine so kleine Menge Emanation ab, dass es besonderer Methoden benötigt, um sie zu erkennen. Wie beim Thorium, wird auch beim Radium das Emanationsvermögen durch Erhitzen, insbesondere aber durch Auflösung in Wasser erhöht, und in höherm Masse bei letzterm als bei ersterm. In Lösung ist das Emanationsvermögen ein Maximum. Es erhebt sich sofort die Frage nach der Ursache dieser Verschiedenheit des Emanationsvermögens, und diese Frage lässt sich dahin beantworten, dass die variierende Stärke der Aktivität nicht darauf zurückzuführen ist, dass die Bildungsgeschwindigkeit der Emanation eine verschiedene ist (diese bleibt vielmehr konstant), sondern, dass die Emanation durch die feste Radiumverbindung okkludiert wird. Das heisst, die Verschiedenheit der Aktivität ist auf einen Unterschied der Entweichungsgeschwindigkeit zurückzuführen. Aus obigem folgt, dass in einer festen, nicht emanierenden Radiumverbindung eine grosse Menge der Emanation aufgespeichert sein muss, und man sollte erwarten, dass bei der Auflösung der Verbindung in Wasser eine übermässig starke Entwicklung der Emanation stattfinden würde. Dies ist auch tatsächlich beobachtet worden, und zwar in einer aus der Theorie leicht zu berechnenden Menge.

Das Radium sendet zwei Arten Strahlungen aus, die leicht absorbierbare α-Strahlung und die sehr durchdringende β-Strahlung, die im magnetischen Felde verhältnismässig leicht abgelenkt werden kann. Es gibt noch eine andere durchdringende Strahlung, die aber noch nicht studiert worden ist. Die nicht trennbare Aktivität des Radiums besteht nur aus α-Strahlung. Die Emanation liefert auch nur α-Strahlung, und die β-Strahlung erscheint erst, nachdem die erstere sich in die induzierte Aktivität umgewandelt hat.

Wie die Thoremanation, so wird auch die Radiumemanation durch starke chemische Reagenzien nicht beeinflusst. *Alex. Findlay.*

---

97. Radioaktive Änderung von E. Rutherford und F. Soddy (Phil. Mag. [6] 5, 576—591. 1903). Die Aktivität der Elemente Radium, Thorium und Uran wird durch die fortwährende Bildung neuer Arten Materie, die eine zeitliche Aktivität besitzen, erhalten. In einigen Fällen besitzt der neugebildete Stoff wohldefinierte chemische Verschiedenheiten gegen das produzierende Element und kann vom letzterm durch chemische Prozesse getrennt werden. In allen Fällen von radioaktiver Änderung wird aus einem Stoff nur ein anderer gebildet, und wenn mehrere Änderungen stattfinden, so finden diese nicht gleichzeitig, sondern nacheinander statt. Also aus dem Thor bildet sich das Thor X, aus diesem die Thoremanation, und diese wiederum ruft die induzierte Aktivität hervor. Nun lässt sich zeigen, dass die Radioaktivität von jedem dieser Stoffe in Beziehung steht nicht mit der Änderung, bei welcher er entstanden ist, sondern mit der, bei welcher er in den neuen Stoff übergeht. So z. B. ist die Radioaktivität des $Th\,X$ der Menge der Emanation, die es bildet, proportional; und die Radioaktivität und das Emanationsvermögen nehmen nach demselben Gesetz und mit derselben Geschwindigkeit ab. Daraus folgt, dass es nicht möglich ist, die Radioaktivität als eine Folge von Änderungen, die schon stattgefunden haben, zu betrachten, sondern die ausgesandten Strahlungen müssen vielmehr als eine Begleitung der Änderung des einen Systems in das nächstfolgende angesehen werden.

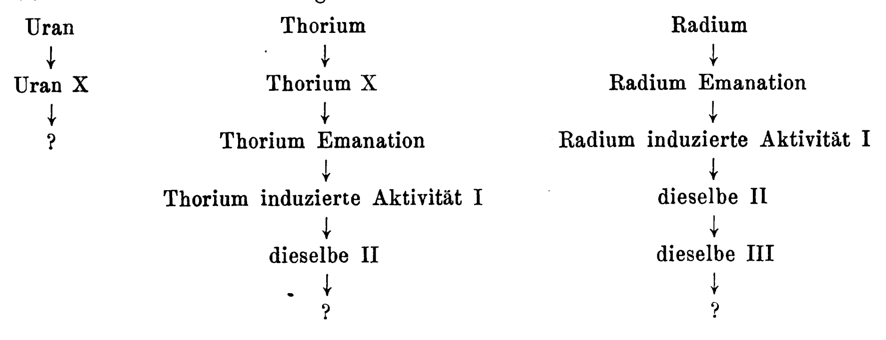
Nach dieser Ansicht lässt sich die Existenz einer nicht trennbaren Aktivität erklären, die aus den Strahlungen besteht, welche die erste Änderung des Elements begleiten. Beim Thorium begleiten ungefähr 25 % der α-Strahlung die primäre Änderung des Thoriums in Thor X, beim Uran ist die ganze α-Strahlung nicht trennbar.

Es folgt ferner, dass ein radioaktiver Stoff ipso facto in Änderung begriffen sein muss, so dass Uran X, Thorium X, die Emanationen usw. mit den bekannten Elementen nicht identisch sein können. Anderseits, da die Menge der gebildeten Stoffe analytisch, bzw. spektroskopisch unerkennbar klein ist, müssen die letzten Produkte unerkannt bleiben, denn sie können nicht mehr radioaktiv sein. Diese Produkte aber könnten sich mit der Zeit anhäufen, wie z. B. in den in der Natur vorkommenden Mineralien, die radioaktive Stoffe enthalten, und so dürfte vielleicht das Helium als letztes Produkt von radioaktiver Änderung angesehen werden.

Die α-Strahlung besteht aus positiv geladenen Partikelchen, die sich so verhalten, als ob ihre Masse von derselben Grössenordnung wäre wie das Wasserstoffatom, während die β-Strahlung aus negativen Korpuskeln von etwa einem Tausendstel dieser Masse besteht. Was die Radioaktivität anbelangt, so kann es keinem Zweifel unterliegen, dass die α-Strahlung eine weit grössere Rolle spielt als die β-Strahlung. In allen Fällen stellt die erstere etwa 99 % der ausgestrahlten Energie dar. Die β-Strahlung (Kathodenstrahlen) macht sich erst gegen Ende des „Abbau"-Prozesses bemerkbar. Es lässt sich deshalb annehmen, dass das Auswerfen eines elektrisch geladenen Partikelchens nicht nur die Begleitung der Änderung, sondern, dass es eigentlich diese Änderung darstellt.

Was das Gesetz der Umwandlung betrifft, so kann man sagen, dass die relative Menge des sich in der Zeiteinheit umwandelnden radioaktiven Stoffs konstant ist, oder: $\frac{dN}{dt} = -\lambda N_t$. Für jede Art von aktiver Materie hat λ einen charakteristischen Wert und darf als die „radioaktive Konstante" bezeichnet werden.

Radioaktive Änderungen sind auf eine Zersetzung des Atoms zurückzuführen. Die Zersetzung des Atoms und das Auswerfen eines Partikelchens von derselben Massenordnung als das Wasserstoffatom hinterlassen ein System, das andere chemische und physikalische Eigenschaften besitzt als das ursprüngliche Element. Dieser Zersetzungsprozess setzt sich fort und durchläuft jedes Stadium mit bestimmter Geschwindigkeit. In jedem Stadium werden eine oder mehrere α-„Strahlungen" abgeworfen, bis in den letzten Stadien die β-Strahlung oder das Elektron austritt. Die in den verschiedenen Stadien gebildeten instabilen Stoffe nennen die Verff. Metabolon. In der folgenden Tabelle stehen die schon bekannten Metabolons.



Die Fragezeichen stellen die drei unbekannten schliesslichen Produkte dar.

Aus der Masse des α-Partikelchens, seiner Geschwindigkeit und dem Werte der Ladung berechnen die Verff., dass die gesamte Strahlungsenergie während der Zersetzung von 1 g Radium nicht weniger sein kann als 10^8 g-kal. und vielleicht 10^9 oder 10^{10} g-kal. betragen kann. Die Energie der radioaktiven Änderung muss demnach wenigstens 20000 mal (vielleicht schon eine Million mal) so viel betragen, als die Energie irgend einer molekularen Änderung (Verbindungswärme von Wasserstoff und Sauerstoff ist gleich 4×10^3 g-kal. pro 1 g Wasser). Die Verff. berechnen, dass von 1 g Uran und Thorium sich weniger als 1 mg in einer Million Jahren verändern würde, während beim Radium diese Menge pro 1 g in einem Jahre sich verändern würde. Das „Leben" des Radiums kann deshalb nicht mehr als einige wenige Tausende von Jahren sein. Diese ungeheuer grosse Energie der subatomischen Änderung würde von der grössten Bedeutung für die Erhaltung der Sonnenenergie sein, wenn solche Prozesse, wie von Lockyer angenommen wird, in der Sonne stattfinden. *Alex. Findlay.*

---

98. Über das Verbindungsgewicht von Radium von W. Marshall Watts (Phil. Mag. [6] 6, 64—66. 1903). Aus einer Betrachtung der verschiedenen, zwischen den Spektren analoger Elemente beobachteten Regelmässigkeiten findet der Verf. den Wert 224·89 für das Verbindungsgewicht von Radium der mit dem von Mme. Curie bestimmten, 225, sehr gut übereinstimmt. *Alex. Findlay.*

---

99. Die Gewinnung und die Eigenschaften eines intensiv radioaktiven Gases aus metallischem Quecksilber von R. J. Strutt (Phil. Mag. [6] 6, 113—116. 1903). Wird Luft über heisses Kupfer oder durch Quecksilber gesogen, so gewinnt man ein radioaktives Gas oder eine Emanation, und durch wiederholtes Zirkulieren durch Quecksilber lässt sich die Radioaktivität auf einen sehr hohen Wert steigern. Nach längerer Zeit wird das Quecksilber erschöpft; erholt sich aber beim Stehen. Die Aktivität der Emanation verklingt nach einem exponentiellen Gesetz und fällt auf den halben Wert in 3·18 Tagen. Die durch die Emanation induzierte Aktivität, die anfänglich etwa ein Sechstel der Aktivität der Emanation hat, erreicht seinen halben Wert in zwanzig Minuten. *Alex. Findlay.*

---

100. Über die Ionisation der Luft bei verschiedenen Temperaturen und Drucken von J. Patterson (Phil. Mag. [6] 6, 231—238. 1903). Von Elster und Geitel und von C. T. R. Wilson ist gezeigt worden, dass eine kontinuierliche Bildung von Ionen in Luft oder in andern, in verschlossenen Gefässen enthaltenen Gasen stattfindet. Der Verf. hat gefunden, dass diese Ionisation durch die Radioaktivität des Gefässmaterials bewirkt wird. Der Grad der Ionisation hängt vom Material des Gefässes ab. [Da von mehrern Forschern bewiesen worden ist, dass Glas und Metall radioaktiv sind und die Ionisation eines Gases in verschiedenem Masse bewirken können, so darf wohl vermutet werden, dass der bekanntlich grosse „Einfluss der Gefässwand" auf Gasreaktionen zum Teil, möglicherweise zu einem grossen Teil, auf eben diese Ionisationswirkung des Gefässmaterials zurückzuführen ist.] *Alex. Findlay.*

---

101. Die gegenseitige Löslichkeit von Flüssigkeiten von J. P. Kuenen (Phil. Mag. [6] **6**, 637—653. 1903). Der Verf. untersucht zunächst den Einfluss von Äthan auf den kritischen Druck und die kritische Temperatur des Methylalkohols und ferner auch den Einfluss des Drucks auf die gegenseitige Mischbarkeit von andern Kohlenwasserstoffen mit Methylalkohol, Äthylalkohol und Hexan, Triäthylamin und Wasser und Diäthylamin und Wasser. Im Falle der zwei letzten Flüssigkeiten hat der Verf. die Existenz eines untern kritischen Punktes nicht bestätigen können.

Je nach der Volumenänderung kann der Druck entweder eine Mischung oder eine Entmischung begünstigen. Bei Flüssigkeiten aber, die einen untern kritischen Punkt besitzen, ist kein Fall bekannt, wo eine Entmischung durch Druck bewirkt wird. *Alex. Findlay.*

---

102. Ein Wort zur Kristallstruktur von G. Viola (Centralbl. f. Min. 1903, 389—394). Der Verf. behauptet, dass die wichtigsten Sätze über die Kristallstruktur sich bereits beweisen lassen, wenn nur die Annahme gemacht wird, dass Kristalle homogene Körper sind. Demgegenüber bewies der Ref. kürzlich, dass auch die Annahme der Gruppeneigenschaft für die Symmetrieelemente notwendig ist. *E. Sommerfeldt.*

---

103. Über Violas Methode der Ableitung der Kristallachsen aus dem Prinzip der Homogenität von H. Hilton und **Bemerkung zur vorstehenden Notiz** von C. Viola (Zeitschr. f. Kryst. **36**, 151—155. 1902). Viola beweist, dass ein homogenes Medium keine andere Symmetrie, als die bei Kristallen beobachtete, besitzen kann, sofern die Richtung einer jeden Symmetrieachse folgende Bedingung erfüllt: Wenn an zwei verschiedenen Stellen des Mediums in beliebiger Abwechslung nacheinander Drehungen um jene Richtung ausgeführt werden, deren jede einzeln den Betrag des für die Symmetrie charakteristischen kleinsten Drehungswinkels $360^\circ/n$ besitzt, und die (den beiden ersten parallele) Achse der resultierenden Drehung konstruiert wird, so muss eine Drehung um letztere im Betrage $360^\circ/n$ sich stets ersetzen lassen durch eine geeignete Wiederholung gleichartiger charakteristischer Drehungen um die beiden ersten Achsen zusammen. Hilton erhebt hiergegen besonders den Einwand, dass C. Jordan in homogenen Medien Gruppen mit andern Symmetrieelementen tatsächlich streng mathematisch abgeleitet hat, und hält die Bedingung, dass der Abstand benachbarter gleichartiger Punkte (z. B. der Molekülschwerpunkte) nicht unendlich klein sein dürfe, als notwendig für Medien, welche nur die kristallographische Symmetrie besitzen; Hilton glaubt also, dass nur durch die Raumgittertheorie, nicht durch die Annahme homogener Medien die Kristallsymmetrie erklärt werden kann (vgl. das folgende Ref.). *E. Sommerfeldt.*

---

104. Über den Satz, dass Symmetrieachsen mit einer Drehungsperiode gleich fünf oder grösser als sechs bei Kristallen nicht auftreten können von E. Sommerfeldt (Centralbl. f. Min. 1904, 18—27). Die Annahme Violas zur Begründung der Kristallsymmetrie (vgl. das vorhergehende Ref.) erscheint dem Verf. kompliziert und einigermassen willkürlich; derselbe empfiehlt statt dessen die folgende Formulierung, von welcher bewiesen wird, dass sie der Bedingung

Violas mathematisch vollkommen gleichartig ist: Die Drehungsperiode n einer Symmetrieachse muss so beschaffen sein, dass reguläre, unter sich kongruente n-Ecke eine Ebene einfach und lückenlos zu überdecken gestatten. Es wird gezeigt, dass bei Anwendung der Gruppentheorie aber auch diese Annahme noch beweisbar ist, und dass man nur die physikalisch selbstverständliche Voraussetzung zu machen braucht, dass gleichwertige Richtungen in anisotropen Medien niemals unendlich kleine Winkel miteinander bilden können, d. h. in der Ausdrucksweise der Gruppentheorie, dass nur eigentlich diskontinuierliche Gruppen (abgesehen von dem Falle der absoluten Gleichwertigkeit = Isotropie) kristallographische Bedeutung besitzen. Der Einwand Hiltons gegen Viola (vgl. das vorhergehende Ref.) wird alsdann hinfällig, da Jordans Gruppen nicht eigentlich diskontinuierliche Gruppen sind. *E. Sommerfeldt.*

---

105. Über den Paramagnetismus einiger hexagonaler und regulärer Kristalle von J. Beckenkamp (Zeitschr. f. Kryst. **36**, 102—110. 1902). Der Verf. zeigt, dass die Weissschen Beobachtungen, welche eine magnetische Anisotropie des Magnetits ergeben hatten, sich besser aus der Annahme erklären lassen, dass diese Kristalle aus einzelnen Schichtenkomplexen parallel den Oktaederflächen sich aufbauen, als aus der von Weiss gemachten Annahme, dass die Schichten längs den Würfelflächen verlaufen. Auch werden einige reguläre und hexagonale Substanzen hinsichtlich der Stärke des induzierten magnetischen Moments als Funktion der Feldstärke theoretisch diskutiert. *E. Sommerfeldt.*

---

106. Die vizinalen Flächen und das Rationalitätsgesetz von J. Beckenkamp (Zeitschr. f. Kryst. **36**, 111—116. 1902). Die von dem Verf. eingeführte Hypothese, dass für das Wachstum der Kristalle tangential zur Oberfläche gerichtete Kräfte ausschlaggebend sind, wird zur Erklärung des kristallographischen Rationalitätsgesetzes und der Bildung von Vizinalflächen verwandt; die von anderer Seite angenommenen, normal zur Oberfläche gerichteten Wachstumskräfte betrachtet der Verf. nur als sekundär und will dieselben besonders zur Erklärung des Wachstums der schiefachsigen Kristalle nicht gelten lassen.

E. Sommerfeldt.

---

107. Über Zwillingsbildung von Kristallmassen und von Molekülen von J. Beckenkamp (Zeitschr. f. Kryst. **36**, 466—517. 1902). Der Verf. sucht einige Einwände zu widerlegen, welche neuerdings gegen seine frühere Auffassung (vgl. z. B. **37**, 756) geäussert wurden, nach welcher bereits die kleinsten unter sich gleichartigen Partikeln, aus denen ein Kristall sich aufbaut, zwillingsartige Verwachsungen der chemischen Moleküle sein können. Derartige Molekulargruppen glaubt der Verf. bei den verschiedensten Mineralien mit Sicherheit festgestellt zu haben, besonders bei Aragonit, Schwerspat, Quarz, Tridymit. Die Möglichkeit sechszähliger Symmetriachsen wird bestritten und als eine durch Zwillingsbildung entstandene Pseudosymmetrie aufgefasst. Die Drehung der Polarisationskurve und eine Reihe anderer physikalischer Eigenschaften bei Kristallen hält der Verf. von seiner Hypothese aus für leichter erklärbar als mittels der Sohnckeschen Theorie. Den Inhalt der an neuartigen Auffassungen reichen Abhandlung auch nur annähernd vollständig hier zu besprechen, ist unmöglich, bemerkt sei nur, dass nach

Ansicht des Ref. der hier vertretene Begriff der Molekulargruppen nicht einen Gegensatz, sondern nur eine Spezialisierung der sonst üblichen Strukturtheorie (besonders der Schönfliessschen) bildet. *E. Sommerfeldt.*

---

108. Schmelzpunkte der Mineralien von Brun (Bull. Soc. franç. Min. 25, 370—372. 1903). Von den untersuchten Mineralien wurden kleine Kristalle in einem Luftbade bei allmählich gesteigerter Temperatur erhitzt, bis dieselben zu einer Kugel zusammenschmolzen. Dieser Übergangspunkt, dessen Temperatur mit Segerschen Kegeln bestimmt wurde, galt als Schmelzpunkt. Die erhaltenen Zahlen weichen von denen Doelters (vgl. die folgenden Ref.) stark ab, was wohl in der Verschiedenheit der Methode und dem Umstande seinen Grund hat, dass die Mehrzahl der Mineralien allmählich aus dem festen in einen zähflüssigen und erst bei weiterer Temperatursteigerung in den wirklich flüssigen Zustand übergeht. *E. Sommerfeldt.*

---

109. Beziehungen zwischen Schmelzpunkt und chemischer Zusammensetzung der Mineralien von C. Doelter (Tschermaks min. u. petr. Mitt. 22, 297—321. 1903). Im Hinblick auf die von den seinigen stark abweichenden Angaben Bruns über die Schmelzpunkte der Mineralien setzt der Verf. die Vorzüge seiner elektrischen Erwärmungsmethode vor der Knallgasmethode von Brun auseinander (vgl. das vorhergehende Ref.). Auch werden die im Laufe der mehrjährigen Forschungen des Verf. auf diesem Gebiet allmählich immer vollkommener durchgearbeiteten Hilfsapparate beschrieben. Da bei genauen Beobachtungen zwischen einer Temperatur des beginnenden und des völligen Schmelzens unterschieden werden kann, wurden beide Temperaturen ermittelt, meistens zeigen sich Unterschiede von 30—50° zwischen denselben. In dieser Weise wurden untersucht: Die Olivin-, Granat-, Glimmer-, Pyroxen-, Amphibol-, Spinell-, Feldspatgruppe, sowie Nephelin, Leucit, Hauyn, Eisenglanz, Titanit, Apatit, Andalusit, Disthen. *E. Sommerfeldt.*

---

110. Über gegenseitige Löslichkeit geschmolzener Mineralien von C. Doelter (Centralbl. f. Min. 1902, 199—202). Der Verf. benutzte eine Reihe von geschmolzenen Mineralien (besonders Silikate) als Lösungsmittel für andere Mineralien; hierbei stellte es sich, wie zu erwarten war, heraus, dass die Löslichkeit der letztern von der Temperatur des Lösungsmittels stark abhing; diesen Einfluss und andere, die gegenseitige Löslichkeit der Mineralschmelzen beeinflussende Faktoren beabsichtigt der Verf. später möglichst exakt zu untersuchen. Hier werden an die mehr qualitativen Angaben noch einige Bemerkungen über die Ausscheidungsfolge der Mineralien bei der Bildung von Silikatgesteinen geknüpft. *E. Sommerfeldt.*

---

111. Über einige petrogenetische Fragen von C. Doelter (Centralbl. f. Min. 1902, 545—551). Bei der auffallenden Erscheinung, dass bei Gesteinen, die im wesentlichen gleichartig zusammengesetzt sind, die Ausscheidungsfolge der einzelnen Mineralien ungleichartig sein kann, wirkt offenbar eine ganze Reihe von Ursachen mit; der Verf. hebt als solche den Unterkühlungsgrad des Magmas, den Einfluss von Keimen, von Katalysatoren (die derselbe als mit den „Minerali-

satoren" der französischen Mineralsynthetiker identisch auffasst), und die mit den äussern Bedingungen veränderliche Kristallisationsgeschwindigkeit hervor; ferner wird auf eine interessante Beziehung zwischen Härte und Schmelzbarkeit hingewiesen, schliesslich folgen Bemerkungen über die „Differentiation" der Magmen, d. h. über die Erscheinung, dass aus einem und demselben Schmelzfluss nacheinander Gesteine von wesentlich verschiedener Zusammensetzung auskristallisieren können. *E. Sommerfeldt.*

---

112. Neue Bestimmungen von Schmelzpunkten von C. Doelter (Tschermaks min. Mitt. **21**, 23—30. 1902). Durch Anwendung elektrischer Widerstandsöfen an Stelle der früher benutzten Gasöfen erreichte der Verf. eine weit grössere Genauigkeit bei der Bestimmung der Mineralschmelzpunkte als damals (vgl. das vorige Ref.), derselbe bestimmte nach der verbesserten Methode, welche besonders durch die Abwesenheit von Flammengasen genauere Pyrometerablesungen gestattete, die Schmelzpunkte einiger Silikatgesteine, sowie besonders folgender Mineralien: Amphibole, Pyroxene, Glimmer, Feldspate, Nephelin, Magnetit. Es zeigte sich, dass die verschieden zusammengesetzten Glieder innerhalb einer der genannten Mineralgruppen stark in ihren Schmelzpunkten differieren konnten, z. B. gibt es solche Amphibole, welche bei 1050° schmelzen (gem. Hornblende), anderseits bei 1240° schmelzende (Aktinolith). *E. Sommerfeldt.*

---

113. Kristallisationsgeschwindigkeit und Kristallisationsvermögen geschmolzener Mineralien von C. Doelter (Centralbl. f. Min. 1903, 608—619). Der Verf. bestimmte die Beziehungen zwischen Kristallisationsgeschwindigkeit und Unterkühlung an einer Reihe von Mineralschmelzen, und zwar an: Augit, Labrador, Orthoklas, Nephelin, Leucit, Olivin, Magnetit, Granat, Mejonit, Sarkolith und Glimmer. *E. Sommerfeldt.*

---

114. Theorie der Kristallstruktur. II. Teil von E. von Fedorow (Zeitschr. f. Kryst. **36**, 209—233. 1902). Für die Entwicklung der Kristallflächen beim Wachstum betrachtet der Verf. erstens die Struktur der Kristallsubstanz, zweitens die bei der Kristallisation sich betätigenden Kohäsionskräfte als massgebende. Der komplizierte Einfluss der letztern könne jedoch dadurch eliminiert werden, dass man nur die gemeinsamen Eigenschaften aller unter möglichst verschiedenen äussern Bedingungen entstandenen Kristalle derselben Substanz in Betracht zieht. Durch diese gewissermassen statistische Methode gelangt der Verf. dazu, seine frühern strukturtheoretischen Berechnungen (vgl. z. B. **43**, 748), die auch hier erweitert werden, empirisch zu prüfen, und kommt zu den Resultaten, dass sämtlichen kubischen Kristallen hexaedrische Struktur zugeschrieben werden muss, dass bei Kristallen mit positiver Syngonie die Chancen für die negativen Formen grösser sind, dass dagegen die negativen Formen durch positive Syngonie begünstigt werden. *E. Sommerfeldt.*

---

115. Beiträge zur Kenntnis der Alunit- und Jarositgruppe von W. F. Hillebrand und S. L. Penfield (Zeitschr. f. Kryst. **36**, 545—554. 1902). Ausser dem Kaliumeisensulfat Jarosit haben die Verff. noch ein analoges Natronsilikat und ein ebenfalls gleich konstituiertes Bleisilikat aus nordamerikanischen Fundstätten beschrieben (Natronjarosit, bzw. Plumbojarosit). Auffallenderweise stellte

sich Isomorphismus nicht nur zwischen den beiden Alkalimetallen, sondern auch zwischen jedem derselben und Blei in dieser Gruppe heraus. Hierher gehört auch der Alunit, von welchem die Verff. nachweisen, dass ein Wasserverlust erst bei ziemlich hoher Temperatur eintritt, und daher nicht Kristallwasser, sondern Hydroxylgruppen in dem Molekül annehmen. Man hätte sonach die isomorphe Reihe:

	Alunit	$K_2[Al(OH)_2]_6[SO_4]_4$
	Natroalunit	$Na_2[Al(OH)_2]_6[SO_4]_4$
	Jarosit	$K_2[Fe(OH)_2]_6[SO_4]_4$
	Natrojarosit	$Na_2[Fe(OH)_2]_6[SO_4]_4$
	Plumbojarosit	$Pb[Fe(OH)_2]_6[SO_4]_4$.

E. Sommerfeldt.

---

116. Das bemerkenswerte Problem der kristallographischen Ausbildung des Calaverits von H. Smith (Mineral. Mag. **13**, 122—150. 1902; auch Zeitschr. f. Krist. **37**, 209—234. 1903) (vgl. auch das folgende Ref.). Das Goldtellurid, $AuTe_2$ (Calaverit), kristallisiert scheinbar monoklin, erweist sich aber bei goniometrischen Messungen nicht nur als durch komplizierte Zwillingsbildungen ausgezeichnet, sondern weicht auch nach Berücksichtigung derselben von dem Rationalitätsgesetz stark ab. Da sich noch einzelne Zonen, in welchen die Doppelverhältnisse der Flächen einfache Werte erlangen, finden lassen, so vermutet der Verf., dass diese Kristalle durch das Ineinandergreifen mehrerer Raumgitter (es werden deren fünf angenommen) entstanden sind. Da ein derartiges Verhalten bei Kristallen bisher noch nicht beobachtet ist, wäre eine Erweiterung dieser Untersuchungen, die der Verf. selbst noch keineswegs als eine vollkommene Erledigung des Problems betrachtet, sehr erwünscht. *E. Sommerfeldt.*

---

117. Notiz, betreffend die Kristallisation des Calaverits von E. von Fedorow (Zeitschr. f. Kryst. **37**, 611—618. 1903). Der Verf. hat die Winkelangaben von Smith (vgl. das vorhergehende Ref.), welche sich auf die überaus zahlreichen, an Kristallen des Calaverits vorkommenden Flächen beziehen, umgerechnet und findet, dass es auch bei Zugrundelegung eines einzigen Raumgitters statt der fünf, welche Smith annimmt, die Flächen zu deuten gelingt, nur erscheint bei einem Teil derselben die Genauigkeit, mit welcher dem Gesetz der einfachen rationalen Indizes genügt wird, kleiner als man annehmen sollte.

E. Sommerfeldt.

---

118. Schmelzpunkte und Ausscheidungsfolge von Mineralien von W. Meyerhoffer (Zeitschr. f. Kryst. **36**, 593—597. 1902). Es wird der früher bisweilen von Mineralogen vertretene Standpunkt widerlegt, dass die Reihenfolge der Mineralausscheidungen aus einem Gesteinsschmelzfluss übereinstimme mit der Reihenfolge der Schmelzpunkte der Mineralien. Von der Theorie der physikalischen Gemische ausgehend, erklärt der Verf., dass gerade bei den Versuchsanordnungen, wie sie in der Mineralogie oft gewählt werden, die Kristallisationsfolge der Komponenten vielleicht garnicht eindeutig bestimmt ist, sondern, dass je nachdem labile Zustände sich frühzeitig auslösen oder nicht, entweder A früher als B oder B früher als A auskristallisieren kann. Die Verhältnisse werden durch die bekannten graphischen Darstellungen in allgemein verständlicher Weise er-

läutert, auch wird auf die Wichtigkeit der Ausscheidungsgeschwindigkeit für die Ausführung mineralogischer Schmelzversuche kurz hingewiesen.

E. Sommerfeldt.

---

119. **Über Krokoitkristalle von Tasmanien** von R. G. van Name (Zeitschr. f. Kryst. **36**, 555—557. 1902). Von dem bisher nur in weniger vollkommenen Kristallen gefundenen Mineral Krokoit wurde in Tasmanien ein Vorkommen, welches vorzügliche, allseitig ausgebildete und flächenreiche Kristalle liefert, entdeckt. Die kristallographischen Eigenschaften dieser schönen und auch bereits in die europäischen Sammlungen übergegangenen Kristalle werden hier beschrieben.

E. Sommerfeldt.

---

120. **Die Kristallformen der Chloroplatinate der aliphatischen Amine mit besonderer Berücksichtigung ihrer morphotropen Beziehungen** von A. Ries (Zeitschr. f. Kryst. **36**, 321—387. 1902). In der umfangreichen Abhandlung werden die kristallographischen Eigenschaften sowohl der bereits früher bestimmten, als auch zahlreicher vom Verf. neu untersuchter Chloroplatinate der aliphatischen Amine beschrieben, auch auf die analogen Zinn- und Iridiumverbindungen wird eingegangen. Der Überblick über die ungemein zahlreichen Einzeltatsachen wird durch sehr zweckmässig angelegte tabellarische Übersichten möglichst erleichtert. Die morphotropen Beziehungen, welche das Studium dieser Körpergruppe, die sich durch eine hohe Pseudosymmetrie auszeichnet, besonders interessant machen, sind der Hauptsache nach folgende: Die Chloroplatinate der drei niedrigsten primären Amine weisen einen den Platinsalmiakoktaedern ähnlichen Kristallhabitus auf, der dagegen bei den sekundären Aminen fast ganz verloren gegangen ist; statt dessen tritt ein tetragonaler und hexaedrischer Typus auf. Der oktaedrische ist aber bei den tertiären Aminen wieder häufiger, ein rhombendodekaedrischer Typus ist bei solchen Aminen zu beobachten, bei denen unter den Alkoholradikalen die C_2H_5-Gruppe überwiegt. — Die Abhandlung zeichnet sich auch durch eine Reihe genauer Bestimmungen der spezifischen Gewichte, der topischen Achsenverhältnisse und der optischen Eigenschaften der betreffenden Verbindungen aus. *E. Sommerfeldt.*

---

121. **Beiträge zur Polymorphie in der Reihe der Chloroplatinate und -stannate** von A. Ries (Zeitschr. f. Kryst. **39**, 49—79. 1904). Es wurden vom physikochemischen und besonders kristallographischen Standpunkt aus die zahlreichen polymorphen Umwandlungen folgender Verbindungen unter genauer Angabe der Kristallformen und Achsenelemente behandelt: Der Aminzinnchloride des Propyls, Diäthyls, *n*-Butyls, Tetraäthyls und Tetrapropyls, sowie der Aminplatinchloride des Propyls, *n*-Butyls, Diäthyls, Äthylisopropyls, Dipropyls, Propylisopropyl, Äthylaktioamyls, Isopropylisobutyls, Diisobutyls, Methyldiäthyls, Propyldiisobutyls, Tripropyls und Tetrapropyls. *E. Sommerfeldt.*

Bücherschau.

Theorie der Hypochlorite. Eine physikalisch-chemische Studie von E. Abel. 61 S. Leipzig und Wien, F. Deuticke 1904. Preis M. 2.—.

Diese gediegene Monographie ist ein neues Beispiel für die weitreichende theoretische und praktische Bedeutung der neuern Chemie. Vergleicht man etwa,

was ein früheres Lehrbuch (oder ein heutiges Lehrbuch alten Stils) über den Gegenstand zu sagen vermochte, mit der Fülle mannigfaltigster Aufklärungen, welche die Gesetze der Energetik und die der chemischen Dynamik über ihn gebracht haben, so beruhigt man sich leicht über den noch jetzt zuweilen vorgebrachten Vorwurf der papiernen Beschaffenheit dieser Arbeiten. Wo früher unbestimmte Vermutungen und gegenstandlose, weil ausschliesslich im hypothetischen Gebiete liegende Streitigkeiten (die gerade aus diesem Grunde niemals eindeutig zu entscheiden waren) vorgeherrscht hatten, liegen jetzt klar ausgedrückte Gleichungen mit bestimmten Zahlenfaktoren vor; und wo letztere aus dem gegenwärtigen Bestande des Wissens noch nicht entnommen werden können, geben dieselben Gleichungen auch noch die Wege an, auf denen jede dieser Lücken ausgefüllt werden kann.

Im einzelnen wüsste der Berichterstatter nichts wesentliches zu den Darlegungen des Verf. zu bemerken; vielleicht hätte an dieser und jener Stelle die Würdigung der zeitgenössischen Arbeiten anderer Forscher ein wenig genauer sein können. *W. O.*

Carborundum von F. A. J. Fitz-Gerald, ins Deutsche übertragen von M. Huth (Monogr. über angew. Elektrochemie XIII). VI + 44 S. Halle a./S., W. Knapp 1904. Preis M. 2.—.

Siliciumcarbid ist Carborundum im Anschlusse an den Namen des Korunds genannt worden, weil Acheson, der es aus Ton und Kohle erhalten hatte, es zuerst für ein Aluminiumcarbid angesehen hatte. Sein Wert als Schleifmittel wurde vom Entdecker alsbald erkannt, zumal dieser seine Versuche mit Hinblick auf ein derartiges Produkt angestellt hat, wobei er kristallisierten Kohlenstoff zu erhalten hoffte. Gegenwärtig werden in den Vereinigten Staaten jährlich mehr als anderthalb Millionen Kilogramm davon fabriziert.

Die vorliegende Monographie enthält nach einer geschichtlichen Einleitung eine ausführliche Beschreibung der Einrichtung und Wirkungsweise der elektrischen Öfen zur Carborunddarstellung in Niagara Falls. Eine Anzahl verwandter Angelegenheiten werden im Anschluss daran erörtert, so dass ein recht vollständiges Bild dieses Gebietes gewonnen wird. Über die entsprechenden europäischen Verhältnisse fehlt es allerdings ganz an Nachrichten. *W. O.*

Zwanglose Abhandlungen aus dem Gebiete der Elektrotherapie und Radiologie. Heft 1: **Das Wesen der Kathoden- und Röntgenstrahlen** von J. Stark. — Heft 2: **Die Wärmestrahlung, ihre Gesetze und ihre Wirkungen** von F. Frankenhäuser. 29 u. 50 S. Leipzig, J. A. Barth 1904. Preis M. —.80 und M. 1.20.

In dem ersten dieser Heftchen gibt der als experimenteller wie literarischer Arbeiter auf dem bezeichneten Gebiete wohlbekannte Verf. eine für weitere Kreise berechnete Darstellung, die als erste Einführung in dieses neue Gedanken- und Erfahrungsgebiet sehr zu empfehlen ist. Das zweite Heft hat wohl nur für den praktischen Arzt Interesse, für den es auch bestimmt ist. *W. O.*

Die chemische Kinetik der Benzoinsynthese (Cyanionenkatalyse).

Von

Ernst Stern.

(Mit 2 Figuren im Text.)

Inhalt:

I. Einleitung.

Im Verlaufe ihrer Untersuchungen: „Über das Radikal der Benzoesäure"[1]) beschreiben Wöhler und Liebig einen Körper, den sie Benzoin nannten, der aber schon früher beobachtet worden war. Wöhler und Liebig erhielten das Benzoin, indem sie Bittermandelöl mehrere Wochen lang mit konzentrierter Kalilauge zusammen stehen liessen. Zinin[2]), ein Schüler Liebigs, stellte fest, dass sich Benzoin ausserordentlich leicht aus blausäurehaltigem Bittermandelöl und alkoholischer Kalilösung oder aus reinem Benzaldehyd und schwach alkoholischer Cyankaliumlösung bildet. Die Kondensation erfolgt nach der Gleichung:

$$2\, C_6H_5CHO = C_6H_5 \,.\, CH(OH) \,.\, CO \,.\, C_6H_5 \,.$$

Die jetzt gebräuchliche Vorschrift zur Darstellung des Benzoins rührt von Zincke[3]) her. Diese Synthese, die merkwürdigerweise bei den aliphatischen Aldehyden versagt, ist in der aromatischen Reihe auf eine grosse Zahl von Aldehyden ausgedehnt worden und besitzt hohen Wert für die Gewinnung von Verbindungen der Diphenyläthanreihe. Emil Fischer hat die Reaktion auf das Furfurol[4]) übertragen.

Die Reaktion, die also auch praktisch nicht ohne Interesse ist, gehört theoretisch zu den merkwürdigsten Synthesen, die wir kennen; das

[1]) Lieb. Ann. **3**, 276 (1832).

[2]) Lieb. Ann. **31**, 329; **34**, 186 (1840).

[3]) Lieb. Ann. **198**, 151 (1879).

[4]) Lieb. Ann. **211**, 214 (1882).



Cyankalium, dessen Anwesenheit notwendig ist, um Benzaldehyd in Benzoin zu verwandeln, ist nach der Reaktion vollkommen ungeändert, solange nicht sekundäre Reaktionen (Verseifung zu ameisensaurem Kalium und Ammoniak) einsetzen, es wirkt also katalytisch. Es hat natürlich nicht an Versuchen gefehlt, die Wirkungsweise des Cyankaliums auf Zwischenreaktionen zurückzuführen und damit zu erklären; aber dieser Weg, der in andern Fällen zu einer befriedigenden Lösung derartiger Probleme geführt hat, ist hier bis jetzt mit wenig Erfolg beschritten worden. Den besten Beweis für diese Behauptung bilden die sehr zahlreichen Erklärungsversuche, durch welche die Vorgänge zwar ganz plausibel werden, die aber im Grunde doch unbefriedigt lassen. Die eigentümliche Schwierigkeit der ganzen Frage liegt darin, dass die Zahl der möglichen Zwischenreaktionen so ausserordentlich gross ist; ja, selbst wenn es gelingt, aus fassbaren Zwischenprodukten wie beispielsweise Mandelsäurenitril und Benzaldehyd unter bestimmten Bedingungen Benzoin zu erhalten, so ist das nur eine der vielen möglichen Reaktionen, nach der sich vielleicht Benzoin bildet, aber ein Beweis dafür, dass die Reaktion nun auch wirklich so und nicht anders verläuft, ist das nicht.

Hier fehlte offenbar ein Kriterium, das die Zahl der möglichen Reaktionen einschränkt; es erschien nicht ausgeschlossen, dass die Kenntnis der kinetischen Zeitgesetze der Benzoinbildung zu einem solchen führte und uns einen Schritt weiter in der Erkenntnis des Reaktionsverlaufes bringen würde. Der Versuch, die Frage von diesem Standpunkt aus zu behandeln, war noch nicht gemacht worden; auf Vorschlag von Herrn Prof. Bredig übernahm ich diese Aufgabe.

II. Die analytische Untersuchungsmethode.

Zur Erkennung der Zeitgesetze, nach welchen die Benzoinbildung erfolgt, musste vor allem eine analytische Untersuchungsmethode ausgearbeitet werden, damit in jedem Augenblick die Menge des umgesetzten Benzaldehyds bestimmt werden konnte. Anfangs schien die Lösung dieser Aufgabe Schwierigkeiten zu machen, besonders weil das chemische Verhalten der beiden in Betracht kommenden Körper sehr ähnlich ist. Es war daher wahrscheinlich, dass der Bestimmung einer Reaktionskomponente eine Trennung vorangehen musste. Einem freundlichen Rate von Herrn Prof. Knoevenagel folgend, versuchte ich, Benzaldehyd von Benzoin im Wasserdampfstrom zu trennen. Die Vorversuche ergaben, dass dieses Trennungsprinzip wohl brauchbar war, denn Benzoin ist praktisch mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, während Benzaldehyd

ja äusserst leicht übergeht. Es standen nun zwei Wege offen: Man konnte die Wasserdampfdestillation so leiten, dass der Benzaldehyd im Destillat zu bestimmen war, oder es musste eine Methode gefunden werden, um die Menge des zurückbleibenden Benzoins zu ermitteln. Anfangs wurden Versuche in der ersten Richtung angestellt. Von C. Denner[1]) ist eine Methode ausgearbeitet worden, Benzaldehyd mit Phenylhydrazin und Jodlösung titrimetrisch zu bestimmen. Aber der Übertragung dieser Methode auf den vorliegenden Fall standen viele Schwierigkeiten entgegen, so dass ich über Vorversuche nicht hinausgekommen bin.

Es erwies sich als viel einfacher und bequemer, das Benzoin zu bestimmen, aber hier fehlte bisher die quantitative Methode. Nach Emil Fischer[2]) benutzt man Fehlingsche Lösung zum Nachweis von Benzoin, das als 1·2-Ketol die Eigenschaft besitzt, alkalische Kupferlösung zu reduzieren; hierbei entsteht Benzil als Oxydationsprodukt. Benzaldehyd hingegen reduziert Fehlingsche Lösung nicht[3]). Es lag nahe festzustellen, ob diese Reduktion der Kupferlösung in einer quantitativen Beziehung zum Benzoin steht. Die Reaktion wird durch die folgenden stöchiometrischen Gleichungen dargestellt.

1. $$\underset{\text{Benzoin}}{C_6H_5.CH(OH)CO.C_6H_5} + O = \underset{\text{Benzil}}{C_6H_5.CO.CO.C_6H_5} + H_2O.$$

2. $$2\,CuSO_4 + h\,NaOH = Cu_2O + 2\,Na_2SO_4 + (h-4)\,NaOH + O + 2\,H_2O.$$

Nach diesem Schema würden 212·12 g Benzoin 2 . 63·6 g Kupfer entsprechen. Vorausgesetzt, dass unsere Annahme richtig war, hatte man damit eine verhältnismässig einfache und sichere Methode; denn sie lief auf eine Wägung des reduzierten Kupferoxyduls als *Cu* hinaus, und sie besass den grossen Vorzug, dass eine peinlich genaue Trennung von Benzaldehyd und Benzoin überflüssig wurde. In der Literatur fand ich keine Angaben darüber, dass man diesen Reduktionsvorgang quantitativ untersucht hätte; daher war zunächst eine Untersuchung der Reaktion mit bekannten Mengen Benzoin notwendig. Diese wurden in verdünntem, etwa 25%igem Alkohol auf dem Wasserbad in Lösung gebracht; lässt man nun die heisse Fehlingsche Lösung, die nach Vorschrift[4]) bereitet war, im Überschuss rasch zufliessen, so entsteht nach

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **29**, 228.

[2]) Lieb. Ann. **211**, 215 (1882).

[3]) Tollens, Ber. d. d. chem. Ges. **14**, 1950.

[4]) Vgl. hierüber Soxhlet, Journ. f. prakt. Chemie [2] **21**, 255 (1880) und Lunge, Chem. techn. Untersuchungsmethoden III, 283.

wenigen Augenblicken der Niederschlag von Kupferoxydul, der sich nach sehr kurzer Zeit (5—10 Minuten) vollkommen absetzt, besonders wenn man mit dem Erwärmen fortfährt. In der heissen alkoholischen Lösung bleibt das als Oxydationsprodukt entstehende Benzil vollkommen gelöst, solange man nicht mit gar zu grossen Mengen Benzoin arbeitet. Die genauern Angaben hierüber folgen weiter unten. Man filtriert nun sofort heiss durch ein Asbestfilterröhrchen, wie sie für Zuckerbestimmungen benutzt werden, wäscht die Fällung mit heissem Wasser unter Zugabe von wenig Alkohol gut aus (bis das Waschwasser neutral ist) und entfernt schliesslich die letzten Reste des Oxydationsproduktes durch absoluten Alkohol und Äther. Das Filterröhrchen wird sofort unter Durchsaugen von Luft über freier Flamme getrocknet, das Oxydul in Oxyd übergeführt und schliesslich im Wasserstoffstrom zu Kupfer reduziert und gewogen, ganz wie bei Zuckerbestimmungen verfahren wird. Diese Operationen nehmen verhältnismässig wenig Zeit in Anspruch, da man mit Benutzung der Saugpumpe sehr schnell filtrieren kann[1]). In dieser Weise wurde eine Anzahl Bestimmungen durchgeführt, und es zeigte sich, dass die obige Annahme annähernd mit dem Experiment übereinstimmte. Man findet aber meistens zu wenig *Cu*, und diese Fehlbeträge waren in manchen Versuchen recht gross, indem sie zwischen 2 und 10 % schwanken (siehe Tabelle 1); in dieser Form war die Methode daher noch nicht recht brauchbar.

Tabelle 1.

g Benzoin	g *Cu* gefunden	g *Cu* berechnet	Differenz
0·414	0·243	0·248	— 0·005
0·496	0·292	0·297	— 0·005
0·715	0·416	0·429	— 0·013
0·655	0·378	0·393	— 0·015
0·522	0·306	0·313	— 0·007
0·246	0·134	0·149	— 0·015

Tabelle 1, die eine kleine Auswahl aus einer grossen Zahl von Versuchen enthält, beweist, dass neben sehr brauchbaren Analysen solche mit grossen Abweichungen auftreten. Ausserdem ist auffallend,

[1]) Es erscheint mir nicht überflüssig, auf die Schwierigkeit hinzuweisen, einen für die Filterröhrchen geeigneten Asbest zu beschaffen; viele Asbestsorten waren garnicht zu gebrauchen. Ein langfaseriger italienischer Asbest der Asbestwerke Frankfurt-Niederrad hat sich als sehr geeignet erwiesen. Er wurde vor dem Gebrauch nur längere Zeit mit Natronlauge in der Wärme in Berührung gelassen. Hierdurch wurden die Filter für den vorliegenden Zweck hinreichend konstant.



dass man stets zu wenig findet; es war nicht ausgeschlossen, dass beim Eingiessen der Fehlingschen Lösung in die Benzoinlösung die Reduktion in geringem Masse bis zum Kupfer ging oder aber nicht ganz vollständig war, indem kleine Mengen Benzoin von dem schweren Kupferoxydulniederschlag mitgerissen wurden. Ich habe daher die Versuche dahin abgeändert, dass ich die Benzoinlösung langsam in Fehlingsche Lösung einfliessen liess, so dass also von Anfang an Benzoin mit überschüssiger Reduktionsflüssigkeit in Berührung war. In dieser Form wurde die Methode später für die praktischen Versuche verwendet. Die ganz strenge Übereinstimmung mit den theoretischen Werten wurde zwar auch dann nicht erreicht[1]). Die absoluten Werte der Fehlbeträge liegen innerhalb sehr enger Grenzen, und ich begnügte mich vor der Hand hiermit, da es sich im Laufe der Untersuchung bald zeigen musste, ob diese Genauigkeit ausreichend war oder nicht. Wir werden bald sehen, dass eine genauere Methode ziemlich zwecklos sein würde, weil die Störungen während der Reaktion, die nicht auszuschliessen sind, Fehler verursachen, die ebenso gross oder grösser sind. Wenn es sich um die Ausführung einer grossen Zahl von Analysen handelt, so ist die Methode nicht sehr bequem, aus Mangel an einer bessern habe ich sie trotzdem beibehalten; denn man überzeugt sich leicht, dass es schwer sein dürfte, sie durch eine einfachere und weniger zeitraubende zu ersetzen.

Über die Konzentrationsverhältnisse, die einzuhalten sind, ist folgendes zu erwähnen: Die Konzentration des verdünnten Alkohols, in welchem man das Benzoin löst, unterliegt innerhalb weiter Grenzen keinen besondern Bestimmungen. Der Alkoholzusatz richtet sich natürlich ganz nach der zu lösenden Menge Benzoin. Im gegebenen Fall setzt man am besten unter Erwärmen auf dem Wasserbad so lange Alkohol in kleinen Portionen zu, bis vollständige Lösung des Benzoins erfolgt ist, und nimmt dann die Fällung vor. Hierzu ist natürlich Fehlingsche Lösung im Überschuss anzuwenden, die Menge des Überschusses ist ohne Einfluss. Die Fällung ist nach wenigen Minuten praktisch zu Ende; zweckmässig lässt man zehn Minuten auf dem Wasserbad stehen und filtriert heiss, sonst scheidet sich Benzil aus, das sich zwar später mit Äther leicht entfernen lässt, aber die Bestimmung zeitraubend macht. In Tabelle 2 ist eine Anzahl Kontrollver-

[1]) Für die Kontrollversuche wurde das Benzoinpräparat nochmals aus Alkohol umkristallisiert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, was auf die Analysenresultate jedoch ohne Einfluss war; das Handelspräparat und das besonders gereinigte Benzoin ergaben ähnliche Abweichungen.



suche zusammengestellt; gelegentlich wurde auch ein etwas höherer Wert als der berechnete erhalten, aber in den weitaus meisten Fällen liegen die Abweichungen nach der andern Seite.

Tabelle 2.

g Benzoin	g *Cu* gefunden	g *Cu* berechnet	Differenz
0·691	0·412	0·414	— 0·002
0·506	0·300	0·303	— 0·003
0·504	0·297	0·302	— 0·005
0·590	0·349	0·354	— 0·005
0·220	0·127	0·132	— 0·005
0·264	0·152	0·158	— 0·006
0·183	0·106	0·110	— 0·004
0·100	0·055	0·060	— 0·005
0·086	0·051	0·052	— 0·001
0·059	0·039	0·035	+ 0·004

Um die Reaktion in jedem Augenblick unterbrechen zu können, bot sich als einfachstes Mittel dar, das Reaktionsgemisch anzusäuern. Das ergab sich experimentell aus folgenden Versuchen: Setzt man zu einer alkoholischen Lösung von Benzaldehyd eine Lösung von Cyankalium, zu der man wenig mehr als die äquivalente Menge Essigsäure zugegeben hat, so erfolgt selbst beim Erhitzen keine Benzoinbildung. Durch Zusatz von Essigsäure kann man also die Reaktion leicht zum Stillstand bringen, und selbst wenn das ungetrennte Gemenge auch längere Zeit sich selbst überlassen bleibt, erfolgt keine nachweisbare Veränderung. Bevor man zur Bestimmung des Benzoins in der oben beschriebenen Weise schreitet, ist es nötig, die Lösungen von Blausäure und Benzaldehyd zu befreien. Hierzu leitet man Wasserdampf in die essigsaure Lösung und behält das Benzoin in der schwach sauern Lösung zurück. — Anfangs wurde so verfahren, dass die Essigsäure vor der Fällung durch Zusatz von Alkali neutralisiert wurde, in der Annahme, dass die Essigsäure bei der Fällung Fehler veranlassen könnte. Während aber Benzoin in schwach essigsauerer Lösung ganz beständig zu sein scheint, erleidet es in alkalischer Lösung, besonders in der Wärme, leicht Umsetzungen[1]). Die Resultate, die ich erhielt, waren daher zuerst noch reich an Widersprüchen, und möglicherweise lag hier eine Fehlerquelle. Daher wurde in der Folge anders verfahren. Zunächst wurde festgestellt, dass schon ein sehr geringer Säureüberschuss genügt, um die Reaktion vollständig zu unterbrechen; in den spätern Versuchen wurde hierzu eine doppelt normale Essigsäure verwendet und

[1]) Limpricht und Jena, Lieb. Ann. **155,** 89 (1870).



stets 1 ccm mehr als die zur Unterbrechung erforderliche Menge zugesetzt. Infolge dieser geringen Menge freier Säure war eine Neutralisation vor der Fällung überhaupt nicht nötig; durch die stark alkalische Fehlingsche Lösung wurde die Säure im Augenblick der Fällung neutralisiert. Prüft man die Methode in dieser Form mit bekannten Benzoinmengen, so kommt man auch zu recht guten Resultaten. Die in Tabelle 2 mitgeteilten Zahlen sind zum Teil durch Fällung aus schwach sauerer Lösung erhalten.

III. Versuchsanordnung und Herstellung der erforderlichen Lösungen.

Nachdem diese analytische Grundlage für das Studium der Zeitgesetze gewonnen war, handelte es sich um die Wahl einer geeigneten Versuchsanordnung zur Anstellung der Messungen. Für die ganze Untersuchung diente ein Ostwaldscher Thermostat; anfangs wurde bei 50° gearbeitet, für die definitiven Versuche wurde die Temperatur erhöht und betrug 60·0° (korrigierte Angabe des Normalthermometers). Die Reaktion wurde in kleinen Einschmelzröhren ausgeführt, um nach Möglichkeit vor Fehlerquellen in der Versuchsanordnung sicher zu sein. Die Röhrchen, die ich mir aus vorrätigen Thüringer Glasrohren herstellte, hatten einen Rauminhalt von 40—45 ccm, die Wandstärke betrug 1 mm im Durchschnitt. Sie wurden vorher an der abzuschmelzenden Stelle etwas ausgezogen, und nach dem Einfüllen der Lösungen und dem Zuschmelzen betrug der Dampfraum über der Flüssigkeit darin rund 10 ccm. Die Röhrchen wurden stets nur einmal benutzt und vorher sorgfältig gereinigt. Grössere Unterschiede im Dampfraum können zu merklichen Fehlern führen und sind nach Möglichkeit zu vermeiden.

Für die präparative Darstellung des Benzoins liegen Angaben von Zincke[1]) vor, von denen ich ausging, um ein geeignetes Konzentrationsgebiet zu finden. Es mussten eine ganze Reihe von Punkten dabei berücksichtigt werden: Man muss die Konzentrationen vor allem so wählen, dass sich Benzaldehyd und Cyankalium vollkommen klar lösen. Zincke empfiehlt einen 50%igen Alkohol; ich habe die Reaktion in einem Alkohol von rund 66 Volumenprozenten (ohne Berücksichtigung der Kontraktion) gemessen. — Es wurden für jeden Versuch zwei Lösungen hergestellt, eine Lösung von Benzaldehyd in absolutem Alkohol und eine Lösung von Cyankalium in Wasser. Es ist nicht unbedingt erforderlich, den Alkohol hierzu vorher über Kalk abzudestillieren, um

[1]) Lieb. Ann. **198**, 150 (1879).

ihn frei von Kohlensäure zu erhalten; die dadurch entstehenden Fehler sind sekundär. In den definitiven Versuchen ist das jedoch der Sicherheit halber stets geschehen. Bei der Herstellung der alkoholischen Benzaldehydlösung war die äusserst leichte Oxydierbarkeit des Benzaldehyds zu berücksichtigen; ferner musste es möglich sein, den Versuch mit gleicher Benzaldehydkonzentration eventuell zu wiederholen. Für jede Versuchsreihe wurde deshalb der Benzaldehyd einer vorherigen Destillation im Wasserstoffstrom unterworfen.

Auf die Reinheit des Wasserstoffs ist sorgfältig zu achten; er wurde aus reinem Zink und verdünnter Schwefelsäure entwickelt, passierte nacheinander Waschflaschen und Rohre mit Silbernitrat, Permanganat, Pyrogallol, konzentrierter Natronlauge, Natronkalk, Chlorcalcium, und schliesslich wurde er durch ein Wattefilter und ein U-Rohr, das etwas Benzaldehyd enthielt, geleitet. Dann trat er in den Fraktionierkolben ein, aus dem der Benzaldehyd in eine kleine Vorratsflasche abdestilliert wurde. Zu dieser sorgfältigen Reinigung des Wasserstoffs wurde ich durch eine Erfahrung veranlasst, die zuerst den Fortgang der Untersuchung ausserordentlich gehemmt hat, aber zugleich zur Feststellung einer ganz interessanten Tatsache führte. Es kam nämlich vor, dass ganze sorgfältig vorbereitete Versuchsreihen unbrauchbar waren, weil der Benzaldehyd scheinbar nur zum kleinsten Teil in Reaktion trat. Man beobachtete folgendes: Nach dem Öffnen und Entleeren der Röhrchen erfolgte nicht wie normalerweise auf Zusatz von Wasser eine reichliche Ausscheidung von Benzoin, sondern die Benzoinbildung war minimal. Nach vielen vergeblichen Versuchen konnte festgestellt werden, dass offenbar die Beschaffenheit des Wasserstoffgases die Ursache sein muss. Es wurden zwei Proben derselben alkoholischen Benzaldehydlösung genommen, in die eine wurde Wasserstoff eingeleitet, in die andere nicht. Nach Zugabe gleich konzentrierter Lösungen von Cyankalium wurden die Proben etwa $^1/_2$ Stunde erwärmt: die erste Probe war vollkommen „vergiftet", d. h. zeigte nur sehr geringe Benzoinbildung, die zweite hingegen gab eine reichliche, die ganze Flüssigkeit erfüllende Benzoinausscheidung. Dieser Versuch wurde mehrere Male wiederholt und stets mit demselben Ausfall. Der Wasserstoff, der dabei verwendet worden war, wurde aus einer im Laboratorium vorrätigen „arsenfreien" Zinksorte mit HCl entwickelt. Herr Prof. Bredig sprach zunächst die Vermutung aus, dass mitgerissene Spuren von Mineralsäure die Ursache der Erscheinung sein könnten, die ich bisher jedoch nicht habe bestätigen können. Es unterliegt kaum einem Zweifel, dass es sich um eine aus dem Zink stammende zufällige Verunreinigung handelt; sobald

das bisher verwendete Zink durch besonders reines ersetzt wurde, war die Störung beseitigt. Ich nehme an, dass es sich hier um eine „Vergiftung“ durch irgend eine flüchtige Verunreinigung des Wasserstoffgases handelt; das Cyankalium findet man quantitativ vor, und auch im übrigen war vorher an der Benzaldehydlösung sonst keinerlei Veränderung wahrzunehmen. Die Durchführbarkeit der Untersuchung der normal verlaufenden Reaktion war damals noch sehr zweifelhaft, und es war deshalb zwecklos, die Sache weiter zu verfolgen. Gelegentlich habe ich am Schlusse meiner Untersuchungen diese Versuche, in welchen Zink von derselben Firma verwendet wurde, wiederholt, ohne die Erscheinung wieder zu bekommen. Trotzdem habe ich bisher keinen Grund, an der Richtigkeit der damaligen Beobachtung zu zweifeln[1]).

Der Benzaldehyd wurde gleich nach der Destillation mit Hilfe der Saugpumpe in ein vorher gewogenes Hahnrohr übergeführt. Nach Reinigung der Ansatzstücke wurde das vollständig gefüllte Hahnrohr gewogen. Es war auf diese Weise möglich, nötigenfalls dasselbe Quantum Benzaldehyd wieder zur Wägung zu bringen. Der abgewogene Benzaldehyd wurde sofort in ein Massgefäss entleert, mit Alkohol nachgespült und bis fast zur Marke aufgefüllt, ohne umzuschütteln. Es wurde nun stets so eingerichtet, dass 20 ccm dieser Lösung die für ein Röhrchen erforderliche Menge Benzaldehyds enthielten. Man kann die Lösung so ruhig über Nacht in verschlossenem Kolben stehen lassen, ohne erhebliche Oxydation befürchten zu müssen. Erst am Versuchstage wurde der Benzaldehyd durch vorsichtiges Umschütteln gelöst und nunmehr zur Marke aufgefüllt (Lösung I). Um Oxydation beim Umgiessen der Lösung zu vermeiden, wurde das Massgefäss mit einer kleinen Bürette verbunden, die durch Saugen gefüllt wurde. Um zu verhindern, dass beim Ausfliessen des Büretteninhaltes Luft in die Bürette eindringt, ist es gut, die Bürette durch ein Gabelrohr einerseits mit der Saugpumpe, anderseits mit einem Wasserstoffapparat zu verbinden. Es sei noch besonders darauf hingewiesen, dass es trotz aller Vorsichtsmassregeln schwer sein dürfte, einen wirklich benzoesäurefreien Benzaldehyd für die Messungen zu erhalten; ich bin daher hierin auch nur so weit gegangen, als nötig war, um reproduzierbare Versuche zu erhalten (vgl. S. 22). Die Ausarbei-

[1]) Einige neuerdings angestellte Versuche ergaben eine der oben als „Vergiftung“ beschriebenen ähnliche Erscheinung, wenn der Wasserstoff absichtlich durch Arsenwasserstoff verunreinigt war. Es ist möglich, dass die „Vergiftung“ auf eine ähnliche Ursache zurückzuführen ist; dass es gerade AsH_3 war, erscheint allerdings nicht sehr wahrscheinlich, da der Wasserstoff vorher Silbernitrat und Permanganat passierte.



tung weitergehender Vorsichtsmassregeln ist, wie ich glaube, für diese Messungen ganz illusorisch; denn die Störungen, die im Verlaufe der Reaktion durch Nebenreaktionen eintreten, sind sehr bedeutend, und eine völlige Beseitigung derselben ist mir nicht gelungen.

Die Cyankaliumlösung wurde stets erst am Tage des Versuches frisch bereitet; für die Aufbewahrung dienten kleine Vorratsflaschen mit Büretten, die mit Schutzrohren (Natronkalk) in geeigneter Weise versehen waren. Die Konzentration der Lösung wurde mit $^1/_{10}$-norm. Silbernitrat nach Liebig bestimmt und dann derartig als Lösung II verdünnt, dass die für jede Probe geforderte Menge Cyankalium in 10 ccm enthalten war.

20 ccm der Lösung I und 10 ccm der Lösung II wurden in jedes Röhrchen eingefüllt und stellten die fertige Mischung dar; auf diese Weise waren für die Vorbereitung jeder Versuchsreihe nur wenige Wägungen und Titrationen nötig. Es versteht sich von selbst, dass die Destillationen usw. für jede neue Versuchsreihe kurz vorher neu auszuführen waren, sonst ist es unmöglich, vergleichbare Zahlen zu erhalten. —

Nach dem Zuschmelzen und Erkalten werden die Röhrchen sofort in den Thermostaten gelegt, und um den Temperaturfehler zu Beginn der Reaktion zu eliminieren, wurde genau 15 Minuten gewartet. Dann hatte sich die Temperatur eingestellt, und man konnte annehmen, dass der Inhalt der Röhrchen die Temperatur des Thermostaten angenommen hat. Ausserdem hatte die gebildete Menge Benzoin nach dieser Zeit schon einen solchen Betrag erreicht, dass der Analysenfehler nicht zu sehr in Frage kam. Nach Verlauf dieser 15 Minuten wurde die Zeit notiert und dieser Zeitpunkt als Nullpunkt der Reaktion gerechnet. Als Unterbrechungspunkt für die Reaktion wurde der Augenblick gewählt, in welchem die Proben dem Thermostaten entnommen wurden; hierauf beziehen sich alle Zeitangaben. Die Proben wurden sofort unter fliessendem Wasser auf Zimmertemperatur abgekühlt, dann geöffnet, entleert und sofort angesäuert. Man kann an das im folgenden mitgeteilte Zahlenmaterial unmöglich die Ansprüche von Übereinstimmung stellen, wie sie beispielsweise in einer kürzlich aus dem hiesigen Laboratorium erschienenen Arbeit von Walton[1]) erfüllt sind. Auch die Sammlung eines grössern brauchbaren Zahlenmaterials war in praxi recht langwierig.

IV. Bemerkung über die Präparate.

Die Untersuchung wurde mit Benzaldehyd „Kahlbaum“ und Cyankalium derselben Firma, das aus Blausäure und Kalihydrat bereitet war, durchgeführt. Zum Vergleich wurde ein reines Cyankaliumpräparat von

[1]) Diese Zeitschr. **47**, 185 (1904).

Merck benutzt ohne Unterschiede in den Resultaten. Durch Titration auf Blausäure und Alkali[1]) habe ich mich gelegentlich überzeugt, dass die Präparate kein überschüssiges Alkali enthielten. Die übrigen Gegenpräparate stammen sämtlich von Kahlbaum. Angebrochene Flaschen, die Cyankalium enthielten, wurden unter einer Glasglocke in CO_2-freier Luft aufgehoben.

V. Die Reproduzierbarkeit der Versuche.

Die wichtige Frage, ob die kinetischen Versuche reproduzierbar sind oder nicht, war ein schwieriger Punkt bei der praktischen Ausführung der Versuche, über den ich erst nach einer grossen Zahl von Vorversuchen hinweggekommen bin. Es gelingt jedoch nach einiger Übung, in unabhängigen Versuchen Zahlen für die Reaktionsgeschwindigkeiten zu erhalten, die vergleichbar sind. Entnimmt man dem Thermostaten zu gleicher Zeit Proben, so findet man genügende Übereinstimmung in den Analysenresultaten. So wurden folgende Resultate erhalten:

0·127	0·222	0·309	0·239
0·125	0·221	0·309	0·236

Ganz so günstig fallen die Resultate in unabhängigen Versuchen meistens nicht aus; daran mögen Unterschiede in der Beschaffenheit des Benzaldehyds schuld sein, aber in keinem Fall sind die Abweichungen derart, dass die Vergleichbarkeit der Geschwindigkeitskonstanten gefährdet wird. Als Beispiel der guten Übereinstimmung von Zahlen zweier zu ganz verschiedenen Zeiten angestellten Versuche mögen folgende erhaltenen Cu-Bestimmungen dienen, die sich auf gleiche Reaktionsdauer beziehen.

0·124	0·195	0·260	0·320	0·406	Versuch a.
0·127	0·203	0·258	0·320	0·408	Versuch b.

Handelte es sich um die Entscheidung einer Frage, so wurde meistens ein Versuch, dessen Konstante bekannt war, mit dem unbekannten gleichzeitig kombiniert. Man ist dann ganz sicher, keinen durchgehenden Fehler gemacht zu haben.

VI. Die Ordnung der Reaktion.

Die erste Frage, deren Beantwortung experimentell versucht wurde, war die nach der kinetischen Ordnung der Reaktion. Hierzu wurde die Konzentration des Katalysators in einer Reihe von Versuchen konstant gehalten und die Anfangskonzentration des Benzaldehyds in möglichst weiten Grenzen variiert. Es war nachzusehen, welcher Potenz der Anfangskonzentration des Benzaldehyds die Reaktionsgeschwindigkeit

[1]) Vergl. Shields, Diese Zeitschr. **12**, 167 (1893).

proportional ist. Molekulartheoretisch kommt das auf die Frage hinaus, wie viele Moleküle Aldehyd zusammenwirken müssen, damit sich Benzoin bildet. Für eine n-molekulare Reaktion ist die zum Umsatz eines bestimmten Bruchteils der Anfangskonzentration erforderliche Zeit der $(n-1)$ten Potenz der Anfangskonzentration umgekehrt proportional. Ist die Benzoinsynthese also eine Reaktion erster Ordnung, so sind die Zeiten gleichen prozentischen Umsatzes von der Anfangskonzentration unabhängig, im Falle der zweiten Ordnung verhalten sich die Anfangskonzentrationen C_1, C_2 usw. umgekehrt wie die Zeiten t_1, t_2 .. gleichen relativen Umsatzes. Die Konstanz des Produktes Ct für z. B. 50 % Umsatz bei verschiedenem C des Aldehyds ist das Kriterium für eine Reaktion zweiter Ordnung. Die Ergebnisse von vier Versuchsreihen sind in Tabelle 3 und 5 und in Figur 1 zusammengestellt, und man sieht leicht, dass wir es mit einer Reaktion zweiter Ordnung zu tun haben, was in Übereinstimmung ist mit der Auffassung, dass sich Benzoin durch Zusammentritt zweier Moleküle Benzaldehyd bildet. In Tabelle 3 findet man die Produkte Ct für 25 % und 50 % Umsatz, wie sie sich aus Figur 1 ergeben:

Tabelle 3.

Anfangskonzentration des Aldehyds	Zeit für Umsatz von 25 %	Zeit für Umsatz von 50 %	Ct für 25 %	Ct für 50 %
1·217	30 Minuten	89 Minuten	36	108
0·865	38 „	124 „	33	107
0·654	55 „	168 „	36	110
0·409	90 „		37	

Wir dürfen hieraus schliessen, dass für die Benzoinbildung folgender Ausdruck gilt:

$$\frac{dx}{dt} = k(A-x)^2, \tag{1}$$

worin A die Anfangskonzentration und x die zur Zeit t (in Minuten) in Benzoin umgesetzte Menge des Benzaldehyds bedeutet.

Hieraus folgt:

$$k = \frac{1}{t}\,\frac{x}{A(A-x)}. \tag{2}$$

Die Berechnung der Versuche nach diesem Ausdruck ist in Tabelle 5 ausgeführt. Hierzu ist noch folgendes zu bemerken, was ebenso für alle weitern Versuche gilt: Der Festsetzung des 0-Punktes der Reaktion entsprechend (vergl. Abschnitt III.) wird die Menge des nach 15 Minuten umgesetzten Benzaldehyds von der eingewogenen Benzaldehydmenge und von den gemessenen Umsätzen in Abzug gebracht. In den Tabellen bedeuten also:

$g\ Cu$ = Gewicht des durch Reduktion mit einer Versuchsprobe erhaltenen Kupfers;

$x = g\ Cu$ vermindert um den nach 15 Minuten gemessenen O-Wert.

Um alle Zahlengrössen in dem üblichen Konzentrationsmass (nach van't Hoff) Zeit in Minuten, Mole pro Liter, angeben zu können, wurde die bei der Mischung von Wasser und Alkohol eintretende Kontraktion vernachlässigt und als Volumen der Lösung die Summe der Anzahl Kubikzentimeter Cyankalium- und Benzaldehydlösung angenommen (30 ccm für jede Probe). Das konnte geschehen, weil die dadurch bedingte Ungenauigkeit kleiner ist als die durchschnittliche Genauigkeit der Versuchsresultate; ausserdem kommt man bei 60° infolge der thermischen Ausdehnung der Lösungen mit dieser Annahme der Wirklichkeit sehr nahe. — Da 63·6 g Cu $^1/_2$ Mol Benzoin, d. h. einem Mol Benzaldehyd entsprechen, so zeigen für jede 30 ccm-Probe des Reaktionsgemenges a g Cu je $\frac{a.1000}{63{\cdot}6.30} = \frac{a}{1{\cdot}908}$ Mol Benzaldehyd im Liter an. Umgekehrt entsprechen b Mole Benzaldehyd pro Liter $b.1{\cdot}908$ g Cu. Natürlich ist auch für A der einem Liter Reaktionsgemisch entsprechende Benzaldehydwert aus der Kupfermenge zu berechnen und einzusetzen. Diese dem Anfangswert A proportionale Menge Cu kann experimentell nicht gefunden werden, weil es nicht möglich ist, die Reaktion beliebig lange zu verfolgen. Der Anfangswert ist also in allen Fällen aus der angewandten Aldehydmenge berechnet. Am Kopf jedes Versuchs findet man die Benzaldehydanfangskonzentration in Molen pro Liter angegeben; diese Werte stellen die eingewogenen Mengen dar.

Bei Betrachtung der Zahlenreihen für k fällt es auf, dass die Konstante im grossen und ganzen mit fortschreitender Reaktion fällt. Es ist eine bekannte Tatsache, dass Lösungen von Cyankalium nicht beständig sind und besonders in der Wärme sehr rasch Zersetzung erleiden, indem sich ameisensaures Kalium und Ammoniak bildet[1]). Diese Verseifung ist nach Verlauf von ein bis zwei Stunden meistens sehr gering, und die Titerabnahme nach dieser Zeit beläuft sich auf rund 3 %. Da nun die Benzoinbildung abhängt von der Konzentration der Lösung an Cyankalium, wie weiter unten gezeigt werden wird, so wäre damit eine Erklärung für das Fallen der Konstanten gegeben, ja, es müsste sogar möglich sein, diesen Fehler in Rechnung zu ziehen, wenn die Änderung der Geschwindigkeitskonstanten mit abnehmender Cyankaliumkonzentration bekannt ist. Man überzeugt sich aber bei Aus-

[1]) Diese spontane Zersetzung des Katalysators während des Versuches erinnert lebhaft an das Verhalten gewisser instabiler Fermente.

führung der Versuche bald, dass das nicht möglich ist, weil das gebildete Ammoniak offenbar weiter mit Benzaldehyd und dem gebildeten Benzoin in Reaktion tritt. Mit Benzaldehyd reagiert Ammoniak unter Bildung von Amarin, viel komplizierter und zahlreicher sind die Einwirkungsprodukte des Ammoniaks auf Benzoin[1]). Es ist also klar, dass dann die Titerabnahme für spätere Reaktionsstadien kein Mass bilden kann, da der tatsächliche Fehler viel bedeutender ist, als man auf Grund der Titerabnahme vermuten sollte. Tatsächlich kommt in sehr späten Stadien der Reaktion die Benzoinbildung sogar einen Augenblick scheinbar zum Stillstand, dann aber nimmt die Benzoinmenge mehr und mehr ab, so dass man nach einigen Tagen weniger Benzoin findet als nach zwei bis drei Stunden. Die durch Sekundärreaktionen zwischen Benzoin und den Zersetzungsprodukten des Cyankaliums bedingten Fehler treten freilich sehr zurück, wenn man mit $^1/_{10}$-norm. *KCy* oder noch verdünntern Lösungen arbeitet; in diesem Fall fällt dafür der durch die Verseifung des Cyankaliums bedingte Fehler viel mehr ins Gewicht. Zum Beweis sei folgender Versuch angeführt: Anstatt von Benzaldehyd und Cyankalium ging ich von Benzoin und Cyankalium aus. In einem Fall (a) betrug die Konzentration des Cyankaliums 0·08 Mole pro Liter, in einem zweiten Versuch (b) 0·24 Mole pro Liter. Das eingewogene Benzoin entsprach für (a) 0·548 g *Cu*; für (b) 0·546 *g* *Cu*.

Es waren davon übrig (Temp. = 60°).

Tabelle 4.

a. nach 4 Tagen	0·426 g *Cu*	b. nach 2 Tagen	0·277 g *Cu*
„ 6 „	0·317 g *Cu*	„ 3 „	0·244 g *Cu*
		„ $3^1/_2$ „	0·242 g *Cu*
		„ 4 „	0·219 g *Cu*

Ging man unter entsprechenden Verhältnissen, wie im Versuch (b) von Benzaldehyd anstatt von Benzoin aus, so wurde folgendes gefunden.

Nach 250 Minuten:	0·145 g *Cu*
„ 300 „	0·162 g *Cu*
„ 2 Tagen:	0·157 g *Cu* / 0·159 g *Cu*
„ 3 „	0·127 g *Cu*

Aus dem Versuch geht hervor, dass die Rückzersetzung des Benzoins durch die verdünntere Cyankaliumlösung nur sehr langsam erfolgt; im Versuch (b) mit konzentrierterer Lösung sind nach zwei Tagen schon 50 % des Benzoins zersetzt. Dabei riechen die Lösungen stark nach

[1]) Laurent, Berz. Jahresber. **18**, 354 (1839). — Erdmann, Lieb. Ann. **135**, 181 (1865). — Japp und Wilson, Journ. Chem. Soc. **49**, 825 (1886).

Benzaldehyd, ein Beweis, dass hier sehr mannigfaltige Umsetzungen stattgefunden haben. Für Versuche, aus denen man irgend welche Folgerungen ziehen will, kommt also dieses ganze Gebiet nicht in Frage. Man muss sich meistens darauf beschränken, die Reaktionen nur einige Stunden zu verfolgen, und es ist auch im allgemeinen

Tabelle 5.

1. 0·7641 Mole Benzaldehyd pro Liter
0·200 „ Cyankalium „ „
$1·908\,A = 1·458 - 0·241 = 1·217$

t	g Cu	$1·908\,x$	$k = \frac{1}{t}\frac{x}{A(A-x)}$	% von A
0	0·241	0	—	0
15	0·414	0·173	0·0173	14·2
30	0·566	0·325	0·0190	26·7
55	0·700	0·459	0·0173	37·7
85	0·844	0·603	0·0181	49·5
120	0·926	0·685	0·0168	56·3
165	0·980	0·739	(0·0147)	60·7
			0·0177	

2. 0·5293 Mole Benzaldehyd pro Liter
0·200 „ Cyankalium „ „
$1·908\,A = 1·010 - 0·145 = 0·865$

t	g Cu	$1·908\,x$	k	% von A
0	0·145	0	—	0
15	0·240	0·095	0·0181	11·0
30	0·331	0·186	0·0201	22·8
50	0·418	0·273	0·0203	31·6
80	0·495	0·350	0·0187	40·5
120	0·569	0·424	0·0177	49·0
180	0·642	0·497	0·0166	57·4
			0·0186	

3. 0·3800 Mole Benzaldehyd pro Liter
0·200 „ Cyankalium „ „
$1·908\,A = 0·725 - 0·071 = 0·654$

t	g Cu	$1·908\,x$	k	% von A
0	0·071	0	—	0
15	0·132	0·061	0·0200	9·3
30	0·172	0·101	0·0178	15·4
50	0·228	0·157	0·0184	24·0
80	0·281	0·210	0·0173	32·1
105	0·323	0·252	0·0174	38·5
120	0·348	0·277	0·0179	42·3
190	0·413	0·342	0·0168	52·3
			0·0179	

4. 0·2316 Mole Benzaldehyd pro Liter
0·200 „ Cyankalium „ „
$1{\cdot}908\,A = 0{\cdot}442 - 0{\cdot}033 = 0{\cdot}409$

t	g Cu	$1{\cdot}908\,x$	k	% von A
0	0·033	0	—	0
(15)	(0·047)	—	—	—
30	0·078	0·045	0·0192	11·0
55	0·105	0·072	0·0181	17·6
85	0·133	0·100	0·0178	24·4
190	0·195	0·162	0·0161	39·6
			0·0178	

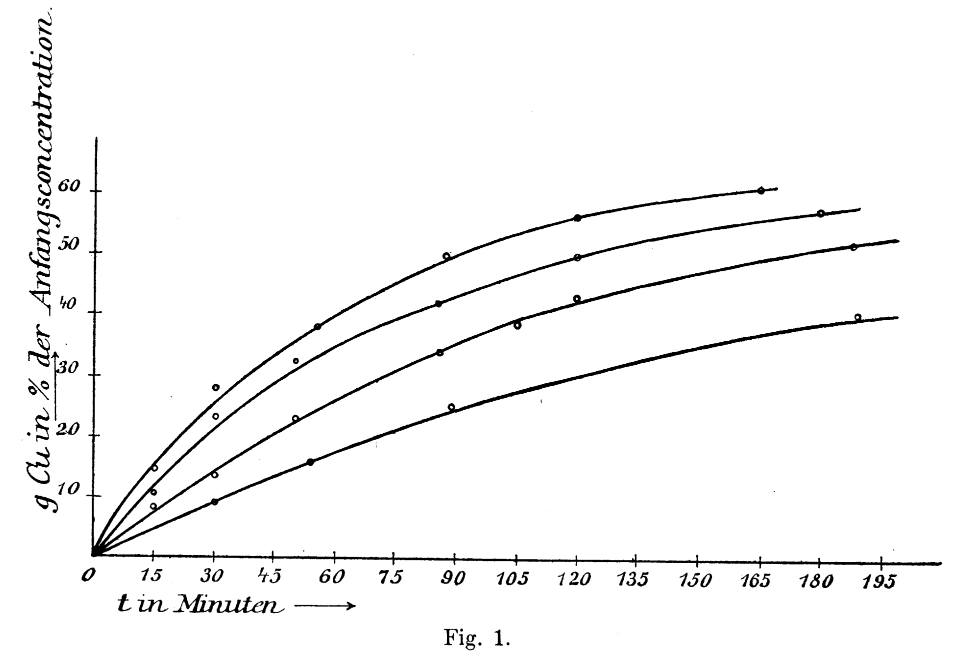


Fig. 1.

möglich, sie so zu leiten, dass nach dieser Zeit etwa 50% des Benzaldehyds umgesetzt sind. Hiermit ist also gezeigt, dass das Fallen der Konstanten im Verlauf der Reaktion mit dem Wesen der Hauptreaktion im allgemeinen nichts zu tun hat. An späterer Stelle werden Versuche hinzukommen, wo die Verhältnisse anders zu liegen scheinen, und diese Erklärung jedenfalls nicht mehr ausreicht.

VII. Die Abhängigkeit der Benzoinbildung von der Konzentration des Cyankaliums.

Die Tatsache, dass die Benzoinbildung dem Reaktionsgesetz zweiter Ordnung folgt, konnte benutzt werden, um zu entscheiden, wie die

Geschwindigkeit der Benzoinbildung von der Konzentration des Cyankaliums abhängt. Es hat sich gezeigt, dass sie der Konzentration des Cyankaliums proportional erfolgt, wobei wir zunächst ganz davon absehen wollen, hieraus irgend etwas für die Theorie der Benzoinbildung zu folgern. Wir hatten das Gesetz der Benzoinbildung folgendermassen formuliert (vgl. Gleichung (1) und (2)):

$$\frac{dx}{dt} = k(A - x)^2$$

und:

$$k = \frac{1}{t} \frac{x}{A(A-x)}.$$

Jetzt können wir an Stelle von k eine neue Konstante einzuführen versuchen und schreiben:

$$\frac{dx}{dt} = K \,.\, C_{KCy} \,.\, (A - x)^2, \qquad (3)$$

worin C_{KCy} die Konzentration des Cyankaliums in Molen pro Liter bedeutet. Im Vergleich zu k ist also $K \,.\, C_{KCy} = k$, und es ist:

$$K \,.\, C_{KCy} = \frac{x}{t \,.\, A(A-x)}. \qquad (4)$$

Dieses Proportionalitätsgesetz wurde genau geprüft und hat sich innerhalb weiter Grenzen als richtig erwiesen. Obwohl die Konstanten je einer Versuchsreihe in Wirklichkeit etwas fallen, so ist das nebensächlich, wenn es sich um den Nachweis dieser Proportionalität unter sonst gleichen Umständen handelt. Da diese abfallende Tendenz bei den meisten Versuchen in gleichem Masse hervortritt, so kann man die Mittelwerte der Einzelversuche gut untereinander vergleichen. Bereits in einem ältern Vorversuche (vergl. Tabelle 6, 1. und 2.) wurde für $^2/_{10}$- und $^1/_{10}$-norm. Cyankaliumlösung 0·016 und 0·0078 erhalten. Hier tritt die Proportionalität schon ganz deutlich hervor. In spätern Versuchen wurden die Konstanten beträchtlich höher liegend gefunden, was nur daran liegt, dass nach und nach die Versuchstechnik besser und sicherer wurde. Diese letztern Versuche wurden zu ganz verschiedenen Zeiten und mit verschiedenen Präparaten angestellt und sind als die sichersten und besten anzusehen. Natürlich wurden stets möglichst dieselben Versuchsbedingungen beobachtet. Die Proportionalität tritt mit genügender Schärfe hervor, wie aus Tabelle 6 hervorgeht. In der beigefügten Zeichnung (Fig. 2) sind die Silbertiter (in Kubikzentimetern) einer Probe des jeweilig benutzten Reaktionsgemisches, also der Cyangehalt, als Abszisse, die Durchschnittswerte für $k = K \,.\, C_{KCy}$ als Ordinate aufgetragen. K selbst ergibt sich zu 0·089. Für einen

kürzlich angestellten Kontrollversuch wurde der Benzaldehyd vorher zur Entfernung eventuell vorhandener Benzoesäure mit verdünntem Alkali geschüttelt, dann zweimal im Wasserstoffstrom destilliert. Es ergab sich:

t in Min.:	15	120	231	318	
K	0·0097	0·0089	0·0087	0·0087	(50 % Umsatz)

Tabelle 6.

1. 0·5314 Mole Benzaldehyd pro Liter
0·200 „ Cyankalium „ „
1·908 A = 1·014 — 0·129 = 0·885

t	g Cu	1·908 x	k
0	0·129	0	—
15	0·218	0·089	0·0161
30	0·300	0·171	0·0172
50	0·375	0·246	0·0166
80	0·456	0·327	0·0158
110	0·519	0·390	0·0154
135	0·559	0·430	0·0151
		Mittel:	0·0160

2. 0·5314 Mole Benzaldehyd pro Liter
0·100 „ Cyankalium „ „
1·908 A = 1·014 — 0·071 = 0·943

t	g Cu	1·908 x	k
0	0·071	0	—
15	0·121	0·050	0·0075
30	0·164	0·093	0·0074
50	0·237	0·166	0·0086
95	0·332	0·261	0·0081
125	0·376	0·305	0·0077
180	0·450	0·379	0·0075
		Mittel:	0·0078

3. 0·5299 Mole Benzaldehyd pro Liter
0·267 „ Cyankalium „ „
1·908 A = 1·011 — 0·170 = 0·841

t	g Cu	1·908 x	k
0	0·170	0	—
15	0·281	0·111	0·0230
35	0·391	0·221	0·0231
60	0·474	0·304	0·0214
85	0·558	0·388	0·0229
111	0·587	0·417	0·0201
130	0·630	0·460	0·0206
		Mittel:	0·0219

4. 0·3805 Mole Benzaldehyd pro Liter
0·200 „ Cyankalium „ „
1·908 A = 0·726 — 0·072 = 0·654

t	g Cu	1·908 x	k
0	0·072	0	—
15	0·127	0·055	0·0179
30	0·173	0·101	0·0178
70	0·259	0·187	0·0167
85	0·293	0·221	0·0163

5. 0·3181 Mole Benzaldehyd pro Liter
0·050 „ Cyankalium „ „
1·908 A = 0·607 — 0·008 = 0·599

t	g Cu	1·908 x	k
0	0·008	0	—
30	0·033	0·025	0·0046
75	0·066	0·058	0·0045
156	0·120	0·112	0·0047
195	0·131	0·123	0·0042
245	0·164	0·156	0·0046
305	0·191	0·183	0·0046
		Mittel:	0·0045

6. 0·5299 Mole Benzaldehyd pro Liter
0·067 „ Cyankalium „ „
1·908 A = 1·011 — 0·051 = 0·960

t	g Cu	1·908 x	k
0	0·051	0	—
15	0·094	0·043	0·0062
60	0·197	0·146	0·0059
90	0·258	0·207	0·0061
120	0·322	0·271	0·0065
165	0·369	0·318	0·0060
210	0·429	0·378	0·0061
		Mittel:	0·0061

7. 0·3821 Mole Benzaldehyd pro Liter
0·100 „ Cyankalium „ „
$1{\cdot}908\,A = 0{\cdot}729 - 0{\cdot}035 = 0{\cdot}694$

t	g Cu	$1{\cdot}908\,x$	k
0	0·035	0	—
15	0·066	0·031	0·0086
30	0·094	0·059	0·0085
50	0·132	0·097	0·0089
70	0·161	0·126	0·0087
95	0·191	0·156	0·0084
120	0·221	0·186	0·0084
185	0·288	0·253	0·0085
247	0·342	0·307	0·0088
		Mittel:	0·0086

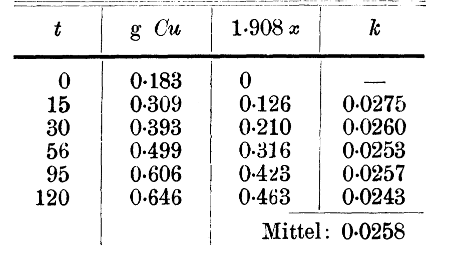
8. 0·2641 Mole Benzaldehyd pro Liter
0·132 „ Cyankalium „ „
$1{\cdot}908\,A = 0{\cdot}504 - 0{\cdot}029 = 0{\cdot}475$

t	g Cu	$1{\cdot}908\,x$	k
0	0·029	0	—
15	0·051	0·022	0·0130
35	0·074	0·045	0·0120
55	0·094	0·065	0·0116
105	0·147	0·118	0·0126
130	0·160	0·131	0·0118
		Mittel:	0·0122

9. 0·5277 Mole Benzaldehyd pro Liter
0·264 „ Cyankalium „ „
$1{\cdot}908\,A = 1{\cdot}007 - 0{\cdot}189 = 0{\cdot}818$

t	g Cu	$1{\cdot}908\,x$	k
0	0·189	0	—
15	0·297	0·108	0·0237
35	0·408	0·219	0·0244
55	0·479	0·290	0·0233
85	0·552	0·363	0·0219
105	0·584	0·395	0·0207
120	0·619	0·430	0·0215
		Mittel:	0·0226

10. 0·5304 Mole Benzaldehyd pro Liter
0·300 „ Cyankalium „ „
$1{\cdot}908\,A = 1{\cdot}012 - 0{\cdot}183 = 0{\cdot}829$



t	g Cu	$1{\cdot}908\,x$	k
0	0·183	0	—
15	0·309	0·126	0·0275
30	0·393	0·210	0·0260
56	0·499	0·316	0·0253
95	0·606	0·423	0·0257
120	0·646	0·463	0·0243
		Mittel:	0·0258

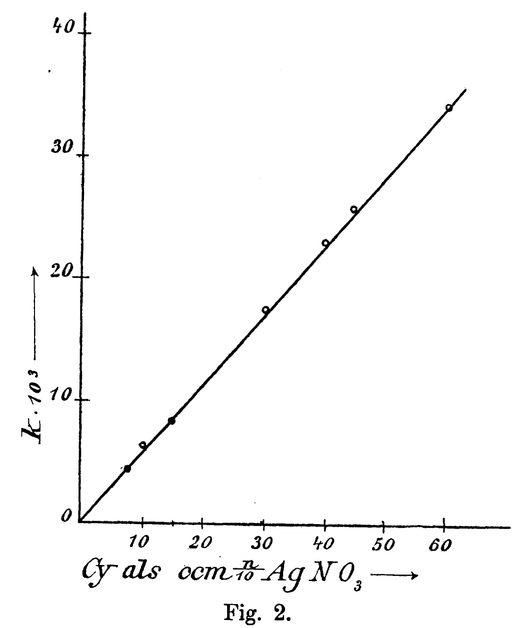


Fig. 2.

11. 0·2636 Mole Benzaldehyd pro Liter
0·400 „ Cyankalium „ „
$1{\cdot}908\,A = 0{\cdot}503 - 0{\cdot}064 = 0{\cdot}439$

t	g Cu	$1{\cdot}908\,x$	k
0	0·064	0	—
15	0·105	0·041	(0·0298)
30	0·150	0·086	0·0353
50	0·186	0·122	0·0334
70	0·217	0·153	0·0332
			Mittel: 0·0340

12. Zusammenstellung der unter gleichen Bedingungen angestellten Versuche und Berechnung von K.

Bezeichnung des Versuchs	Mole Benzaldehyd pro Liter	C_{KCy}	k	$K = k/_{KCy}$
VI 5	0·3181	0·050	0·0045	0·090
6	0·5299	0·067	0·0061	0·091
7	0·3821	0·100	0·0086	0·086
8	0·2641	0·132	0·0122	0·092
IV 1	0·7641	0·200	0·0177	0·089
2	0·5293	0·200	0·0186	0·093
3	0·3800	0·200	0·0179	0·089
4	0·2316	0·200	0·0178	0·089
VI 9	0·5277	0·264	0·0226	0·086
10	0·5304	0·300	0·0258	0·086
11	0·2636	0·400	0·0340	0·085

Sieht man von dem nach 15 Minuten gemessenen Wert ab, so stimmt die Konstante genügend mit dem Durchschnittswert überein. Dass die anfänglichen Werte für K bisweilen höher liegen, wurde auch in frühern Versuchen konstatiert. Die Versuche mit $^{2}/_{10}$-norm. Cyankalium sind Tabelle 5 entnommen. Der Versuch mit 0·4-norm. Cyankalium bedarf noch der Erklärung an anderer Stelle; der erste Wert ist absichtlich für die Berechnung des Durchschnittswertes fortgelassen.

Man darf sagen, dass diese Proportionalität bei der Prüfung einer Hypothese über die Benzoinbildung unter Umständen ein sicherer Führer sein kann, denn jede mögliche Annahme über eine Zwischenreaktion muss dieser Beziehung Rechnung tragen.

VIII. Benzoinbildung durch andere Cyanide und Untersuchung über das Verhalten komplexer Cyanide.

Schon in der Arbeit von Zinin[1]) findet sich der Hinweis, dass Quecksilbercyanid und Cyanzink im Gegensatz zu Cyankalium zur Benzoinreaktion nicht brauchbar sind. Die qualitative Untersuchung

[1]) Lieb. Ann. **34,** 186 (1840).

einer grössern Zahl von Cyanverbindungen legt bereits die Auffassung nahe, dass man unterscheiden muss, ob eine Cyanverbindung in Lösung Cyanionen zu bilden vermag oder nicht; nur die erstern kommen für die Benzoinbildung in Betracht, während Cyankaliumzusatz in komplexer Form hier ganz unwirksam ist.

Es sollen zunächst die Versuche mitgeteilt werden, die Benzoinsynthese auch an andern Cyaniden, die ionisiert sind, quantitativ zu verfolgen. Die Zahl der gewöhnlichen Cyanide, die man zu vergleichenden Messungen gebrauchen kann, ist gering. Die Versuche scheitern entweder an der noch leichtern Zersetzlichkeit der Verbindung oder an ungünstigen Löslichkeitsverhältnissen; dazu kommen analytische Schwierigkeiten. Es folgen hier die Ergebnisse von zwei Versuchsreihen, die mit Cyannatrium angestellt wurden, das sich dem Cyankalium ganz analog verhält. Die Konstante k fällt in beiden Versuchen, aber die Übereinstimmung mit entsprechenden Cyankaliumversuchen ist befriedigend.

Tabelle 7.

1. 0·3815 Mole Benzaldehyd pro Liter
0·200 „ Cyannatrium „ „
$1{\cdot}908\,A = 0{\cdot}728 - 0{\cdot}067 = 0{\cdot}661$

t	g Cu	$1{\cdot}908\,x$	k
0	0·067	0	—
15	0·134	0·067	(0·0217)
50	0·235	0·168	0·0197
75	0·284	0·217	0·0188
95	0·307	0·240	0·0173
120	0·353	0·286	0·0183
			Mittel 0·0185

2. 0·3831 Mole Benzaldehyd pro Liter
0·200 „ Cyannatrium „ „
$1{\cdot}908\,A = 0{\cdot}731 - 0{\cdot}072 = 0{\cdot}659$

t	g Cu	$1{\cdot}908\,x$	k
0	0·072	0	—
10	0·115	0·043	(0·0203)
25	0·152	0·080	0·0160
65	0·247	0·175	0·0161
105	0·328	0·256	0·0175
135	0·350	0·278	0·0156
			Mittel 0·0163

An den Versuchen fällt auf, dass der Anfangswert der Konstanten beträchtlich höher liegt als die darauf folgenden Werte; auch die Übereinstimmung der beiden Versuche untereinander, die freilich in weit auseinanderliegenden Zeiten angestellt wurden, lässt etwas zu wünschen übrig.

Als Beispiel für ein Cyanid der alkalischen Erden wurde Cyanbaryum gewählt. Cyanbaryum ist in Wasser und verdünntem Alkohol ziemlich leicht löslich; filtriert man vom Ungelösten rasch ab, so erhält man eine vollkommen klare Lösung[1]), die Cyanbaryum in geeigneter Konzentration enthält. Es wurde folgendermassen verfahren: Cyanbaryum wurde unter Ausschluss der Kohlensäure der Luft einige Zeit mit ausgekochtem Wasser in Berührung gelassen, dann rasch in die Vorrats-

[1]) Cyanbaryum scheint immer etwas durch Carbonat verunreinigt zu sein, da man zunächst etwas trübe Lösungen erhält.



flasche abfiltriert und die klare Lösung sofort verwendet. Der Cyangehalt wurde, wie immer, durch Titration mit Silberlösung ermittelt, nachdem das Baryum mit Sodalösung ausgefällt war. Die Lösungen blieben nach dem Einfüllen und Zuschmelzen zuerst noch vollkommen klar; später traten Trübungen auf, und bei der Temperatur des Thermostaten schieden sich geringe Mengen von $BaCO_3$ aus, was aber auf den Versuch keinen bemerkbaren Einfluss hatte. —

Was die analytische Seite des Versuchs betrifft, so wurde die Reaktion zunächst in üblicher Weise durch Zusatz von Essigsäure unterbrochen und die Lösung von Benzaldehyd und Blausäure befreit. Vor der Bestimmung des Benzoins durch Fehlingsche Lösung musste natürlich das Baryum entfernt werden. Dies geschah durch Zusatz einer Lösung von Natriumsulfat, dessen Überschuss ganz indifferent ist und die Fällung des Benzoins unter ganz den gleichen Bedingungen wie vorher gestattet. Das Natriumsulfat wurde in Wasser gelöst, in der Kälte zu den Proben gegeben, dann unter Zusatz von Alkohol auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt, bis sich der schwefelsaure Baryt zu Boden gesetzt hatte, und das Benzoin vollständig in Lösung gegangen war; man kann leicht nach dem Aussehen der Niederschläge beurteilen, wann das der Fall ist. Nun wurde heiss filtriert, der Niederschlag mit heissem Alkohol gewaschen und im Filtrat das Benzoin bestimmt. In dieser Weise wurden zwei Versuchsreihen analysiert, und die Werte für K, die dabei erhalten wurden, weisen eine hinreichende Übereinstimmung mit den Cyankaliumwerten auf.

Tabelle 8.

1. 0·5304 Mole Benzaldehyd pro Liter
0·093 „ $\frac{BaCy_2}{2}$ „ „
$1·908\,A = 1·012 - 0·058 = 0·954$

t	$g\ Cu$	$1·908\,x$	k
0	0·058	0	—
15	0·110	0·052	0·0077
30	0·170	0·112	0·0089
55	0·233	0·175	0·0082
80	0·267	0·209	0·0070
105	0·334	0·276	0·0077
120	0·349	0·291	0·0073
		Mittel	0·0078

2. 0·3826 Mole Benzaldehyd pro Liter
0·130 „ $\frac{BaCy_2}{2}$ „ „
$1·908\,A = 0·730 - 0·048 = 0·682$

t	$g\ Cu$	$1·908\,x$	k
0	0·048	0	—
15	0·089	0·041	0·0119
40	0·145	0·097	0·0116
75	0·208	0·160	0·0114
105	0·236	0·188	0·0101
180	0·309	0·261	0·0096
		Mittel	0·0109

Das gleichartige Verhalten von Cyankalium, Cyannatrium und Cyanbaryum (vgl. Tabelle 9), also solcher Verbindungen, für welche das Vorhandensein des Cyanions Cy' in sehr annähernd gleicher



Tabelle 9.

Katalysator	C_{Cy}	k	$K = \frac{k}{C_C}$
KCy	Durchschnittswert		0·089
$NaCy$	0·200	0·0185	0·092
$\frac{BaCy_2}{2}$	0·093	0·0078	0·084
	0·130	0·0109	0·084

Menge charakteristisch ist, führt zu der Auffassung, dass dieses Ion bei der Benzoinbildung eine wichtige Rolle spielt. Wir können den ursprünglich aufgestellten Satz, dass die Benzoinreaktion proportional der Cyankaliumkonzentration erfolgt, erweitern. Denn nehmen wir hinzu, dass die Benzoinbildung mit Cyanquecksilber, Cyanzink, ferner mit Cyan in komplexer Form nicht vor sich geht, so können wir den Satz aufstellen: Rein experimentell betrachtet ist die Benzoinbildung eine Cyanionenreaktion, sie erfolgt proportional der Konzentration der in Form von Ionen vorhandenen Cyanverbindungen; Cyan in anderer Form, so besonders in komplexer Bindung ist hier katalytisch unwirksam.

Der letzte Teil dieses Satzes musste jedoch noch genauer begründet werden; denn obwohl durch die Untersuchung einer Anzahl komplexer Cyanide, wie Cyankupferkalium, Silber-, Quecksilbercyankalium die Tatsache konstatiert war, dass Cyankalium in dieser Form kein Benzoin zu bilden imstande ist, so war es doch wichtig, dies zahlenmässig zu belegen. Ich dehnte daher auf Anregung von Herrn Prof. Bredig die quantitative Untersuchung auch auf die komplexen Verbindungen aus. —

Der Beweis war am besten in der Weise zu erbringen, dass ein bekannter Teil der aktiven Cyanionen einer Lösung bekannter Konzentration in die inaktive, komplexe Verbindung übergeführt wurde. Vorausgesetzt, dass der Komplex sich nicht nachweisbar an der Benzoinbildung beteiligt, konnte bei Geltung unseres obigen Satzes das Ergebnis vorausberechnet und mit dem Versuchsergebnis verglichen werden.

Zur Überführung des Cyanions in komplexe Form wurden Cyansilber und Cyanquecksilber gewählt. Die beiden Versuche, die prinzipiell höchst einfach sind, waren analytisch nicht ohne Schwierigkeiten. Es ist nicht möglich, das Benzoin in Lösungen, die Cyanquecksilber oder den Cyankaliumkomplex desselben enthalten, mit Fehlingscher Lösung zu bestimmen; es scheidet sich wenig oder gar kein Kupferoxydul ab, sondern in der Hauptsache metallisches Quecksilber; nicht günstiger liegen die Verhältnisse beim Cyansilber, zumal hier noch die

Unlöslichkeit der Verbindung in Wasser hinzukommt; in Alkohol hingegen ist *AgCy* etwas löslich. Es war also nötig, das Benzoin von den Cyanmetallen zu trennen. Da die Trennung des Cyansilbers von Benzoin am meisten Aussicht auf Gelingen zu haben schien, wurde hiermit begonnen. Der Cyansilber-Kaliumkomplex ist gegen verdünnte Essigsäure ziemlich beständig, und man muss schon einen grossen Überschuss dieser Säure und höhere Temperatur anwenden, um den Zerfall in Cyansilber und Cyankalium, bzw. Blausäure einigermassen vollständig zu machen. Für den vorliegenden Fall genügte Essigsäure nicht zur Fällung des Cyansilbers. Am einfachsten würde es sein, die Reaktion durch kalte, verdünnte Salzsäure zu unterbrechen; hierbei wird der Komplex gespalten, und in heisser Lösung würde man auch eine vollständige Umsetzung des Cyansilbers zu Chlorsilber und Blausäure erreichen können. Dem stand nur die Schwierigkeit der vollständigen Trennung von Benzoin und *AgCl* in salzsaurer Lösung entgegen, weil Benzoin von dem Chlorsilber leicht niedergerissen und eingeschlossen wird; ferner ist offenbar die Salzsäure in heisser alkoholischer Lösung gegenüber Benzoin nicht indifferent. Es wurden in dieser Richtung Versuche ausgeführt, die keinen Erfolg hatten. Nunmehr wurde folgender Weg versucht: Die Reaktion sollte wie immer durch Essigsäure unterbrochen werden; in der schwach essigsauren Lösung findet eine Zersetzung des Komplexes nicht statt. Das sich ausscheidende Benzoin, das die Hauptmenge darstellt, wurde nun durch Filtration getrennt. Der geringe in Lösung befindliche Benzoinrest liess sich vielleicht leichter trennen, vor allem ohne Anwendung höherer Temperatur. Leider sind auch diese Versuche fehlgeschlagen. Auf Zusatz von Salzsäure zu der schwach essigsauren Mutterlauge fällt natürlich *AgCl* aus, das man durch Filtrieren leicht beseitigt; aber es ist nicht möglich gewesen, nachdem nun die Lösung von Blausäure und Benzaldehyd befreit war, das darin gebliebene Benzoin nachzuweisen.

Diese zahlreichen Fehlversuche scheinen mir folgenden Weg zu rechtfertigen: Es ist durchaus nicht nötig, die Gesamtmenge des gebildeten Benzoins zu bestimmen; wenn sämtliche Werte einer Reihe mit einem konstanten Fehler von bekannter Grösse behaftet sind, so ist das für die Berechnung der Konstanten ohne Belang; es muss nur möglich sein, den Fehler mit genügender Sicherheit festzustellen. Nach dem Entleeren der Glasröhrchen scheidet sich auf Zusatz von Wasser der grösste Teil des gebildeten Benzoins aus. Nun enthalten sämtliche Proben genau dieselbe Menge Alkohol; es war also nur erforderlich, nach dem Entleeren das Röhrchen mit einer bestimmten Menge Wasser

zu verdünnen (es wurden 150 ccm genommen), anzusäuern und nun die Proben bei konstanter Temperatur unter zeitweisem Umschütteln sich selbst zu überlassen, um eine möglichst vollständige Abscheidung des Benzoins zu erhalten. Da Benzoin in kaltem Wasser so gut wie gar nicht löslich ist, da ferner eine wässerig-alkoholische Lösung von Benzaldehyd Wasserzusatz innerhalb gewisser Grenzen verträgt, ohne dass die Lösung sich trübt, so bedingt eine kleine Differenz im Wasserzusatz keinen Fehler, der in Betracht kommt. Die Proben blieben 24 Stunden unter einem geschlossenen Abzug bei 15⁰ stehen und wurden dann abfiltriert. —

Zunächst wurde die Zulässigkeit der gemachten Annahme geprüft, indem bekannte Mengen Benzoin in einer der wirklichen Versuchsflüssigkeit genau gleichen alkoholischen Lösung von Benzaldehyd gelöst wurden (am Rückflusskühler). Dabei wurde festgestellt, ob ein verschiedener Gehalt an Salzen innerhalb der hier in Betracht kommenden Grenzen von Einfluss ist. (Natürlich wurden nur angesäuerte Cyankaliumlösungen zugesetzt.) Eine Reihe solcher Versuche ergab:

Tabelle 10.

g Benzoin	g *Cu*		Fehlbetrag
	berechnet	gefunden	
0·124	0·074	0·058	0·016
0·196	0·117	0·101	0·016
0·425	0·255	0·240	0·015
0·518	0·311	0·300	0·011
0·526	0·315	0·296	0·019
0·737	0·442	0·427	0·015
		im Mittel	0·016

Der Fehlbetrag ist genügend konstant, so dass dieser Weg brauchbar war. Bei Zusatz von Quecksilbercyanid wurde nun in derselben Weise verfahren und Trennungsversuche auf andere Art nicht weiter verfolgt. Als Ausgangslösung wurde für die Versuche mit Cyansilber eine Cyankaliumlösung gewählt, die 0·267 Mole im Liter enthielt, für den Cyanquecksilberversuch und einen zweiten Versuch mit Cyansilber eine Lösung von 0·300 Mol im Liter. Durch Zusatz berechneter Mengen Cyansilber oder Cyanquecksilber wurde dann ein Teil der Cyanionen in den Komplex übergeführt und verglichen, ob die Konstante dem noch übrigen Cyankaliumgehalt, der nicht in komplexer Form vorhanden ist, entspricht. Tatsächlich lehrt ein Vergleich der Versuche der Tabelle 11 mit denen der Tabelle 6, dass das im Komplex enthaltene Cyankalium sich gar nicht mehr katalytisch be-

tätigt. Die Konstante K des Cyanquecksilberversuchs liegt etwas höher als die der beiden andern, was aber nur zufällig ist[1]).

Tabelle 11.

1. 0·3810 Mole Benzaldehyd pro Liter
0·195 „ Cyankalium pro Liter
0·072 „ „ als $KAgCy_2$ pro Liter
$1{\cdot}908\,A = 0{\cdot}727 - 0{\cdot}069 = 0{\cdot}658$

t	g Cu	g $Cu + 0{\cdot}016$	$1{\cdot}908\,x$	k
0	0·053	0·069	0	—
15	0·104	0·120	0·051	0·0162
30	0·154	0·170	0·101	0·0175
50	0·202	0·218	0·149	0·0170
112	0·297	0·313	0·244	0·0152
135	0·340	0·356	0·287	0·0166
				Mittel 0·0165

2. 0·3826 Mole Benzaldehyd pro Liter
0·196 „ Cyankalium „ „
0·104 „ „ als $KAgCy_2$ pro Liter
$1{\cdot}908\,A = 0{\cdot}730 - 0{\cdot}071 = 0{\cdot}659$

t	g Cu	g $Cu + 0{\cdot}016$	$1{\cdot}908\,x$	k
0	0·055	0·071	0	—
15	0·107	0·123	0·052	0·0165
50	0·191	0·207	0·136	0·0150
90	0.286	0·302	0·231	0·0174
120	0·323	0·339	0·268	0·0165
				Mittel 0·0163

3. 0·3831 Mole Benzaldehyd pro Liter
0·200 „ Cyankalium „ „
0·100 „ „ als K_2HgCy_4 pro Liter
$1{\cdot}908\,A = 0{\cdot}731 - 0{\cdot}073 = 0{\cdot}658$

t	g Cu	g $Cu + 0{\cdot}016$	$1{\cdot}908\,x$	k
0	0·057	0·073	0	—
35	0·187	0·203	0·130	0·0204
60	0·240	0·256	0·183	0·0186
90	0·299	0·315	0·242	0·0187
120	0·352	0·368	0·295	0·0196
150	0·377	0·393	0·320	0·0183
				Mittel 0·0191

[1]) In einem gleichzeitigen Versuch ohne Komplexzusatz wurden auch Werte erhalten, die um einige Prozente höher lagen als gewöhnlich. Der Grund für die Differenz liegt wahrscheinlich in der verschieden guten Beschaffenheit des Benzaldehyds, der zufällig in dem einen Versuch reiner als in den andern war, ein Fehler, der besonders in ältern Versuchen vorkam.

4. Zusammenstellung.

$C_{Cy'}$	Zugesetzter Komplex	k	K
0·195	0·072 $KAgCy_2$	0·0165	0·085
0·196	0·104 $KAgCy_2$	0·0163	0·083
0·200	0·100 $\frac{K_2HgCy_4}{2}$	0·0191	0·095

Gef. Mittel: 0·088
Ber. Mittelwert für K aus Tabelle 6: 0·089

Dieser Fall ist also analog denjenigen, wo $H^{\cdot}$-Ionen (bei der Zuckerinversion), Fe-Ionen (bei der HJ-Oxydation durch Persulfat nach Price[1]) oder Jodionen (H_2O_2-Zersetzung, Walton[2]) katalytisch wirken, und ihre Wirkung in dem Masse abnimmt, als diese Ionen durch Komplexbildung verschwinden.

IX. Die Grenzen des Proportionalitätsgesetzes.

Wir haben in Tabelle 6 eine Anzahl Versuchsreihen mitgeteilt, die zu dem Schluss berechtigen, dass die proportionale Abhängigkeit der Benzoinbildung von der Konzentration des Cyankaliums ein Gesetz ist; die Versuche sind reproduzierbar, und man findet bei richtiger Arbeit sehr angenähert dieselbe Konstante K. — Es erübrigt noch, die Grenzen für die Gültigkeit dieser Beziehung zu erörtern. Die Frage, wo die untere Grenze liegt, erledigte sich durch wenige Versuche. Um beispielsweise eine Reaktion, bei der die Cyankaliumanfangskonzentration 0·0167 Mole pro Liter beträgt, zu untersuchen, muss man sie mindestens 5 Stunden verfolgen; denn im Anfang sind die umgesetzten Mengen so ausserordentlich gering, dass Analysenfehler zu sehr in Frage kämen. Bestimmte man anderseits die Umsätze nach mehrern Stunden, so fand ich bei Berechnung der Konstanten die Beziehung nicht mehr erfüllt. Der Grund ist folgender: Die Menge des nach dieser Zeit in der Nebenreaktion zersetzten Cyankaliums ist zwar absolut gerechnet nicht grösser als in andern Versuchen auch; so betrug in diesem Fall der Titer nach 5 Stunden 1·2 statt 2·5 ccm, das bedeutet aber hier bei so verdünnten Lösungen eine Änderung von mehr als 50% in der Katalysatorkonzentration während des Versuches.

Die Geltung der Proportionalität unterliegt aber noch einer andern besondern Bedingung. Hierfür seien zunächst einige Beispiele angeführt: Es wurde der Versuch gemacht, die Konstante der Reaktion für 0·4-norm. Cyankalium zu bestimmen; auf Grund zuverlässiger Versuche berechnete sich für die Konstante k die Zahl 0·035, während der gefundene Wert erheblich davon abwich. Einige Monate später wurde der Versuch

[1]) Diese Zeitschr. **27**, 474 (1898). [2]) loc. cit.

wiederholt, das Resultat war fast genau dasselbe (vergl. Tabelle 12, 1 und 2). Man könnte hier eventuell die Abweichung damit erklären wollen, dass in der konzentrierten Cyankaliumlösung die Dissociation nicht mehr so gross wie in verdünnter Lösung ist, so dass also nur noch ein Teil des Cyankaliums in Betracht kommt. Diese Erklärung wird aber unmöglich durch folgenden Versuch: Es wurden gleichzeitig 2 Versuche gemacht unter Anwendung derselben Cyankaliumlösung. Der Unterschied beider Versuche k_1 und k_2 (Tabelle 12, 3) lag in der Anfangskonzentration des Benzaldehyds, die in dem zweiten Versuch 0·5299 Mole pro Liter betrug. Da dieser letzterwähnte Versuch bereits früher (vergl. Tabelle 6, 3) mitgeteilt ist, sei hier nur zum Vergleich die Konstante (k_2) wiederholt. Es war aus diesen Zahlen zu schliessen, dass das relative Verhältnis von Benzaldehyd zu Cyankalium von einer gewissen Grenze an einen Einfluss auf die Reaktion hatte. Es seien schliesslich noch zwei Versuche mit 0·2 normal Cyankalium angeführt, die ebenfalls gleichzeitig ausgeführt wurden; auch hier zeigen sich deutliche Unterschiede. Versuch 12, 5 fügt sich dem Proportionalitätsgesetz (Normalversuch), Versuch 12, 4 hingegen, in welchem sich das Verhältnis Benzaldehyd zu Cyankalium dem Verhältnis 1 : 1 nähert, zeigt starke Abweichungen besonders im Anfang der Reaktion und gegen Ende derselben; die Konstante steigt anfangs, erreicht einen Augenblick ihren Normalwert (0·0172), um dann sehr schnell wieder zu fallen.

Der erste Einwand, den man gegen diese Versuche erheben kann, ist der, dass es sich um Versuchsfehler handelt, die eine Folge der Ungenauigkeit der Methode sind; dieser Einwand ist aber nicht aufrecht zu halten, denn in andern Versuchen (vergl. z. B. Tabelle 6) sind ebenso geringe Kupfermengen bestimmt worden, und es war von derartigen Abweichungen nichts zu bemerken. Ganz hinfällig ist dieser Einwand gegenüber Versuch 1, 2 und 3 der Tabelle 12. Es wurde bereits an früherer Stelle erörtert (vergl. Abschnitt VI.), warum die Konstante sämtlicher Versuche nach und nach sinkt, aber die Erklärung reicht hier nicht aus. Es bleiben die folgenden Punkte unerklärt: 1. Das häufiger beobachtete Ansteigen der Konstante im Anfangsstadium der Reaktion; 2. es muss auffallen, dass sich diese Störungen erst geltend machen, wenn das molekulare Verhältnis von Benzaldehyd zu Cyankalium etwa 1 : 1 oder 1 : 1·5 ist, solange man aber von Konzentrationsverhältnissen ausgeht, wo Benzaldehyd relativ zu Cyankalium im Überschuss ist, treten diese Ausnahmen nicht auf. Das ist ein glücklicher Umstand, ohne welchen die einfachen kinetischen Gesetze der Reaktion überhaupt kaum aufzufinden gewesen wären.

Es wäre natürlich von Wert gewesen, das Verhältnis des Benzaldehyds zu Cyankalium zu bestimmen, das die Grenze bildet für den „normalen“ und für den „nicht normalen“ Verlauf der Reaktion. Die in dieser Richtung mit $^3/_{10}$-norm. Cyankalium ausgeführten Versuche zeigen jedoch deutlich, dass es sich dabei nicht um einen scharfen sprunghaften Übergang handelt. Wir können aber aus den Versuchen doch zunächst den Schluss ziehen, dass die bedeutendsten Abweichungen dann eintraten, wenn das Anfangsverhältnis von Benzaldehyd zu Cyankalium etwa 1 Mol : 1 Mol ist. Anderseits wurde beobachtet, dass die Konstante wieder dem normalen Verlauf näher kommt, wenn man das Verhältnis Benzaldehyd zu Cyankalium etwa wie 1 : 2 nimmt. (Vergl. Tabelle 13, 4). So war es auch möglich, noch die Konstante für $^4/_{10}$-norm. Cyankalium durch einige Werte festzulegen.

Man wird bei Betrachtung einzelner Versuchsreihen zu der Ansicht neigen, dass diese ganzen Abweichungen etwas mit dem Wesen der Benzoinbildung zu tun haben. Von dieser Vermutung ausgehend, habe ich dieser Frage besondere Aufmerksamkeit gewidmet, aber man kommt bald zur gegenteiligen Auffassung. Wenn es sich wirklich um Abweichungen handelt, die etwas mit der Hauptreaktion zu tun haben, so müssen wir fordern, dass die Versuche mit ihren Abweichungen genau reproduzierbar sind. Das ist nun in einem und dem andern Fall gelungen (Tabelle 12, 1 und 2), aber in zahlreichen andern Fällen nicht, wie Tabelle 13 lehrt. Wenn ferner diese Abweichung besonders dann eintritt, wenn Benzaldehyd : Cyankalium im Verhältnis 1 : 1 stehen, so müssen wir die Abweichung in jedem „Normalversuche“ erwarten, sobald im Laufe der Reaktion sich dieses Verhältnis gebildet hat, — das ist keineswegs der Fall. Nebenreaktionen in dem früher angedeuteten Sinn scheinen auch nicht vorzuliegen; der Cyantiter beispielsweise zeigt im Vergleich zu normal verlaufenden Versuchen keine Abweichungen. Jedenfalls aber trifft die Voraussetzung, dass die Konzentration des Cyanions während des ganzen Versuches sich nicht merkbar ändert, aus andern Gründen hier nicht mehr zu. Über das Ansteigen der Konstanten möchte ich nämlich folgenden Grund äussern: Bringen wir bei gewöhnlicher Temperatur Benzaldehyd mit Cyankalium in wässeriger Lösung zusammen, so bildet sich Mandelsäurenitril, wie erst kürzlich Lapworth[1]) gezeigt hat. Lapworth schüttelte Benzaldehyd mit Cyankalium 2 Minuten lang und fand, dass sich viel Mandelsäurenitril gebildet hatte. Lässt man das klare Reaktionsgemenge

[1]) Journ. Chem. Soc. Trans. **83**, 995 (1903).

Tabelle 12.

1. 0·3800 Mole Benzaldehyd pro Liter
0·400 „ Cyankalium „ „
1·908 A = 0·725 — 0·127 = 0·598
(= 0·3134 Mole pro Liter)

t	g Cu	1·908 x	$k_{beob.}$	$k_{ber.}$
0	0·127	0	—	—
15	0·203	0·076	0·0309	—
30	0·258	0·131	0·0298	—
50	0·320	0·193	0·0304	0·035
65	0·355	0·228	0·0303	—
95	0·408	0·281	0·0298	—
165	0·435	0·308	0·0205	—

2. 0·3810 Mole Benzaldehyd pro Liter
0·400 „ Cyankalium „ „
1·908 A = 0·727 — 0·124 = 0·603
(= 0·3160 Mole pro Liter)

t	g Cu	1·908 x	$k_{beob.}$	$k_{ber.}$
0	0·124	0	—	—
15	0·195	0·071	0·0282	—
30	0·260	0·136	0·0307	—
50	0·330	0·206	0·0328	0·035
70	0·369	0·245	0·0309	—
90	0·401	0·277	0·0299	—
115	0·425	0·301	0·0274	—

3. 0·2652 Mole Benzaldehyd pro Liter
0·267 „ Cyankalium „ „
1·908 A = 0·506 — 0·057 = 0·449 (= 0·2353 Mole pro Liter)

t	g Cu	1·908 y	k_1	k_2
0	0·057	0	—	—
15	0·084	0·027	0·0181	0·0230
35	0·117	0·060	0·0187	0·0231
60	0·156	0·099	0·0200	0·0214
85	0·180	0·123	0·0189	0·0229
111	0·207	0·150	0·0192	0·0201
175	0·253	0·196	0·0188	0·0206

4. 0·2641 Mole Benzaldehyd pro Liter
0·200 „ Cyankalium „ „
1·908 A = 0·504 — 0·040 = 0·464
(= 0·2432 Mole pro Liter)

t	g Cu	1·908 x	k
0	0·040	0	—
15	0·062	0·022	0·0136
30	0·089	0·049	0·0162
50	0·119	0·079	0·0169
75	0·151	0·111	0·0172
105	0·167	0·127	0·0147
140	0·187	0·147	0·0136

(Normalversuch.)
5. 0·5288 Mole Benzaldehyd pro Liter
0·200 „ Cyankalium „ „
1·908 A = 1·009 — 0·135 = 0·874

t	g Cu	1·908 x	k
0	0·135	0	—
15	0·231	0·096	0·0180
32	0·310	0·175	0·0171
120	0·560	0·425	0·0172

in wässerig-alkoholischer Lösung einige Stunden bei tiefer Temperatur stehen, so findet man ebenfalls nachher Benzoin neben Mandelsäurenitril vor. Eine gewisse Bestätigung der Tatsache, dass sich aus Cyankalium und Benzaldehyd in der Kälte immer etwas Nitril bildet, findet man im Abschnitt „Leitfähigkeitsmessungen". — Es scheint nun, dass die Menge des Mandelsäurenitrils, die sich bildet, von dem Verhältnis des Benzaldehyds zu Cyankalium wesentlich abhängt. Mit steigender Temperatur geht nun der Prozess in umgekehrter Richtung: das gebildete Nitril

Tabelle 13.

1. 0·2169 Mole Benzaldehyd pro Liter
0·300 „ Cyankalium „ „
$1·908\,A$ = 0·414 — 0·029 = 0·385 (= 0·2018 Mole pro Liter)

t	g Cu	$1·908\,x$	k	k' [1])
0	0·029	0	—	—
25	0·067	0·038	0·0217	0·0275
30	0·078	0·049	0·0241	0·0260
65	0·126	0·097	0·0257	0·0253
95	0·147	0·118	0·0231	0·0257
120	0·150	0·121	0·0189	0·0243

2. 0·3831 Mole Benzaldehyd pro Liter
0·300 „ Cyankalium „ „
$1·908\,A$ = 0·731 — 0·095 = 0·636 (= 0·3333 Mole pro Liter)

t	g Cu	$1·908\,x$	k
0	0·095	0	—
10	0·142	0·047	0·0239
30	0·214	0·119	0·0230
50	0·260	0·165	0·0210
80	0·342	0·247	0·0238
115	0·382	0·287	0·0214

3. 0·2322 Mole Benzaldehyd pro Liter
0·300 „ Cyankalium „ „
$1·908\,A$ = 0·443 — 0·035 = 0·408 (= 0·2138 Mole pro Liter)

t	g Cu	$1·908\,x$	k	Titer
0	0·035	0	—	45 ccm
13	0·062	0·027	0·0255	
51	0·125	0·090	0·0259	43 ccm
80	0·151	0·116	0·0232	
110	0·176	0·141	0·0224	42·3 ccm

4. 0·1892 Mole Benzaldehyd pro Liter
0·300 „ Cyankalium „ „
$1·908\,A$ = 0·361 — 0·019 = 0·342 (= 0·1792 Mole pro Liter)

t	g Cu	$1·908\,x$	k
0	0·019	0	—
15	0·043	0·024	0·0281
30	0·060	0·041	0·0253
50	0·083	0·064	0·0257
80	0·103	0·084	0·0227
115	0·118	0·099	0·0198

[1]) k' sind die Konstanten eines gleichzeitigen Versuchs mit höherer Benzaldehydanfangskonzentration, der bereits in Tabelle 6, 10 mitgeteilt wurden.

spaltet sich rückwärts in Blausäure und Aldehyd; wenn nun das freie Alkali inzwischen nicht durch irgendwelche Nebenreaktionen verbraucht ist, so muss mit zunehmender Spaltung des Nitrils der Cyanionengehalt zunehmen; hiermit ist aber notwendig ein Ansteigen der Konstanten verknüpft. Stellen wir uns aber vor, dass das Alkali inzwischen verbraucht wurde (vielleicht in der Cannizzaroschen Reaktion), so bildet sich nur freie Blausäure und kein Cyanion. Bis zu einem gewissen Grade ist Blausäure für die Benzoinbildung ganz indifferent, unter Umständen kann sie zu Nebenreaktionen Veranlassung geben (vgl. Abschnitt XII.); keinesfalls können wir unter diesen Umständen ein Ansteigen der Konstanten erwarten, sondern höchstens ein schnelleres Fallen. Natürlich kann dann auch der Fall eintreten, dass bei vorzüglicher Konstanz von k sich der Wert für K nicht mehr dem Proportionalitätsgesetz fügt. (Vgl. Tabelle 13, 2 oder Tabelle 12, 1—3). Diese Erklärung sagt nun auch, warum die abweichenden Versuche nicht in allen Fällen reproduzierbar sind: Weil das Mass der Nitrilbildung in der Kälte von Zufälligkeiten abhängt, die ich bis jetzt nicht beherrscht habe[1]). Zur Theorie der Benzoinbildung sei hier schon folgendes bemerkt: Wenn man annimmt, dass Mandelsäurenitril Durchgangskörper für die Benzoinbildung ist, so sind unter normalen Verhältnissen jedenfalls nur sehr kleine Mengen vorhanden; die Bildung grösserer Mengen müsste ihren Ausdruck in der Form der kinetischen Gleichung finden. Leitfähigkeitsmessungen bestätigen diesen Schluss durchaus. Wir werden annehmen müssen, dass bei 60° die Nitrilbildung im Verhältnis zur Umsetzung desselben zu Benzoin ein äusserst schnell verlaufender Vorgang ist, der sich jeder Messung bisher entzieht; die Nitrilbildung kann sehr wohl etwas mit der Benzoinbildung zu tun haben, trotzdem muss die Konstante der Reaktion erheblich fallen, sobald sich Nitril in merkbarer Menge auf Kosten des Cyangehalts bildet.

X. Leitfähigkeitsmessungen.

Ausgehend von der Annahme, aus Änderungen der Leitfähigkeit alkoholischer Cyankaliumlösungen auf Zusatz von Benzaldehyd Schlüsse auf ein eventuell sich bildendes Zwischenprodukt ziehen zu können, wurden die folgenden Messungen ausgeführt: Als Elektrode diente eine platinierte Tauchelektrode, die luftdicht in ein passend geformtes Gefäss eintauchte. Die Widerstandskapazität der Elektrode wurde

[1]) Diese Zufälligkeiten lassen sich wahrscheinlich in Zukunft durch Mischen des Systems im Thermostaten bei der Temperatur des kinetischen Versuches selbst vermeiden, indem man so auch die Vorgeschichte des Systems besser definieren würde.

bei 25° mit $^1/_{10}$-norm. KCl bestimmt. Sie war $= \varkappa . W = 17{\cdot}4 . 0{\cdot}01289 = 0{\cdot}2243$. Hier ist es übersichtlicher, die Widerstandsgrössen zu vergleichen, da sich weitere Folgerungen aus den Messungen bis jetzt nicht haben ziehen lassen.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass zuerst eine alkoholische Lösung von Cyankalium (als Lösung I bezeichnet) ohne Benzaldehyd gemessen wurde; dann wurde unter sonst gleichen Bedingungen der Alkohol durch eine alkoholische Lösung von Benzaldehyd ersetzt und wieder gemessen. (Lösung II.) Die Zusammensetzung der Lösungen entsprach ganz den in kinetischen Versuchen eingehaltenen Bedingungen. Die Versuche ergaben nun, dass Zusatz von Benzaldehyd keine nennenswerte Änderung der Leitfähigkeit des Cyankaliums bewirkt, auch bleibt die Leitfähigkeit in Lösung II vollkommen konstant. So wurde in einem Fall bei 25° gemessen 26·0 Ω; nach 24 Stunden 26·0 Ω. Bei 60° waren die Resultate ähnlich:

Lösung I: 13·1 Ω
Lösung II: 13·0 Ω (nach 10 Min.) 13·0 Ω (nach 45 Min.)

Aus diesen Versuchen, die mehrfach wiederholt wurden, war zu schliessen, dass etwaige bei der Benzoinbildung sich vollziehende Zwischenreaktionen mit bedeutenden Änderungen der Ionenkonzentration bei obigen Temperaturen nicht verknüpft sind.

Erwähnenswerte Resultate wurden aber erhalten, als die Leitfähigkeiten unmittelbar hintereinander bei 0°, 25° und 60° gemessen wurden: Versuchsanordnung und Bezeichnung wie vorher. Es sei noch bemerkt, dass auch das Verhältnis Wasser zu Alkohol dem in früheren kinetischen Versuchen entsprach.

Tabelle 14.
0·38 Mole Benzaldehyd pro Liter, 0·10 Mole Cyankalium pro Liter.

	Lösung I ohne Benzaldehyd		Lösung II mit Benzaldehyd		Differenz II—I in %
	a.	b.	a.	b.	
Bei 0°	135	136	174	176	30 %
„ 25°	63·5	63·5	69	69·5	9
„ 60°	31·0	31·0	31·9	31·9	3

Nachdem die Messungen in der Reihenfolge 0°, 25°, 60° ausgeführt waren, wurde wieder auf 0° abgekühlt und II wieder gemessen: 175 Ω.

Es findet also bei 0° eine in höherer Temperatur umkehrbar zurückgehende chemische Wechselwirkung zwischen Ben-

zaldehyd und Cyankalium statt, wie die umkehrbare Leitfähigkeitsänderung beweist.

Dieser Versuch gab Veranlassung, die Messungen weiter zu verfolgen. Bisher waren die Lösungen ohne besondere Vorsichtsmassregeln eingefüllt worden. Jetzt wurden unter möglichster Fernhaltung der Luft die Lösungen in das im Kältebad befindliche Gefäss einpipettiert, indem durch einen mehrfach durchbohrten Kork (der auch der Tauchelektrode als Führung diente) durch die eine Bohrung Wasserstoff eingeleitet wurde, während er durch eine zweite entweichen konnte. Diese zweite Öffnung diente zugleich als Einfüllöffnung. Das Endergebnis der Messung war quantitativ dasselbe, nur bildete sich die Widerstandsdifferenz langsamer aus. Ich führe das darauf zurück, dass in den früheren Versuchen die Lösungen bei Zimmertemperatur und jetzt bei 0° zusammen gegeben wurden. Jedenfalls scheint es mir nicht wahrscheinlich, dass diese Differenzen die Folge der Oxydation des Benzaldehyds sind; dann wäre wenigstens nicht einzusehen, warum sich nach einiger Zeit eine ganz konstante Differenz ausbildet. Hiergegen spricht auch der folgende Versuch: Der Widerstand einer alkoholischen Cyankaliumlösung wurde bei 0° zu 126 Ω, bei 25° zu 58,5 Ω gemessen. Um nun den Widerstand bei 0° um 20% zu steigern, wurde Benzoesäure zugesetzt. $\Omega = 150$; bei 25° betrug er dann Ω 71. Hierzu war es nötig, so viel Benzoesäure zuzusetzen, dass 50% des in Lösung vorhandenen Cyankaliums (7 ccm $^1/_{10}$-norm. $AgNO_3$ entsprechend) zersetzt waren. Hieraus scheint mir deutlich hervorzugehen, dass die bei Aldehydzusatz in Tabelle 14 erhaltene Widerstandsdifferenz durch die Annahme einer Zersetzung des Cyankaliums durch Benzoesäure, die etwa aus dem Benzaldehyd als Verunreinigung oder durch Oxydation stammen sollte, nicht zu erklären ist.

Tabelle 15.

0·47 Mole Benzaldehyd pro Liter, 0·10 Mole Cyankalium pro Liter.

Temperatur	Lösung I	Lösung II			
0°	137 Ω	149	155 Ω	wiederholt: 148	153 Ω (Konst.)
25°	63·9 Ω	64·9		„	65 Ω

In einem andern Versuch war $C_{KCy} = 0·156$.

Temperatur	Lösung I	Lösung II		
0°	87 Ω	97	110	115 Ω (Konst.)
25°	42 Ω			46 Ω

Es hat natürlich nicht an Versuchen gefehlt, eine exaktere Grundlage für die Messungen zu gewinnen, wenn möglich einen Zusammenhang zwischen diesen und den dynamischen Versuchen herzustellen. So wurde die Anfangskonzentration der reagierenden Bestandteile vari-

iert, aber daraus waren keine Gesetzmässigkeiten abzuleiten. Es entsteht die Frage, was man aus diesen Versuchen schliessen darf. Eine wässerig-alkoholische Lösung von Blausäure hat einen sehr hohen Widerstand, und Zusatz von Benzaldehyd bewirkt keine nachweisbare Änderung. Untersucht man anderseits, wie sich die Leitfähigkeit von einer alkoholischen Lösung von Natronlauge bei 0° durch Zusatz von Benzaldehyd ändert, so findet man eine fortwährende Abnahme, die aber nicht so bald einen konstanten Endwert erreicht und wohl von der Cannizzaroschen Reaktion herrührt. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die nach Tabelle 14 umkehrbare Leitfähigkeitsänderung des Cyankaliums durch Benzaldehydzusatz bei 0° darauf beruht, dass sich in der Kälte reichlicher das Kaliumsalz des Mandelsäurenitrils bildet. Die Nitrilbildung ist eine experimentelle Tatsache (Lapworth loc. cit.), aber man muss berücksichtigen, dass nunmehr die Natronlauge in irgend einer Weise in Reaktion treten wird. Es liegt nahe anzunehmen, dass ein labiler Zwischenkörper (wahrscheinlich das Nitrilion[1]), — vgl. hierüber weiter unten) entsteht, der die Ursache dieser Leitfähigkeitsdifferenz ist. Ob nun aber auch bei höhern Temperaturen das Nitril oder sein Ion bei der Benzoinbildung eine Rolle spielt, ist damit noch nicht erwiesen, aber wohl wahrscheinlich. Von 25° aufwärts lässt sich durch die elektrische Methode kein Anhaltspunkt dafür gewinnen, und wir können nach unsern Leitfähigkeitsversuchen jedenfalls sogar sagen, dass bei höherer Temperatur als 25° die Menge der eventuellen Zwischenprodukte äusserst gering ist. Diesen Standpunkt möchte ich gegenüber der von Lapworth vertretenen Ansicht einnehmen, der aus der Nitrilbildung und aus der durch Nitril + Benzaldehyd unter Zufügung einer starken organischen Basis erfolgenden Benzoinbildung den Schluss zieht, dass mit dem blossen Nitrilnachweis der Mechanismus der Reaktion erklärt sei.

Es wurden später noch einige Messungen ausgeführt, um festzustellen, in welchem Masse die äquivalente Leitfähigkeit alkoholischer Lösungen von KCy (bzw. $NaCy$ und $\frac{1}{2}\, BaCy_2$) von der Verdünnung φ und vom Kation abhängt. Hierbei wurde die durch Vermischen von Wasser und Alkohol eintretende Kontraktion in Rechnung gezogen; bei 25° geben 10 ccm Wasser + 20 ccm Alkohol 29·0 ccm, statt 30·0 ccm.

Für KCy wurde gefunden (φ Volumen von 1 g-Äquivalent, $\varLambda$ äquiv. Leitfähigkeit):

---

[1]) Siehe auch A. Lapworth, Journ. Chem. Soc. Trans. 83. 1001 (1903); 79, 1268 (1901). Bredig u. Stern, Zeitschr. f. Elektrochem. **10,** 582 (1904).



φ in ccm:	3224	5364	6174	9673	10728	21456
Δ:	28·3	32·5	32·97	33·90	34·9	37·6
				30·95 (wiederholt)		

Diese Werte sind zum Teil auch mit Benutzung älterer Messungen gewonnen. Sie lassen die Zunahme der Leitfähigkeit mit der Verdünnung erkennen. Wenn wir annehmen dürfen, dass damit ein fortschreitender Zerfall in *K*-Ion und *Cy*-Ion Hand in Hand geht, so ist eine strenge Gültigkeit der gefundenen Proportionalität zwischen Katalyse und *KCy*-Konzentration nur für verdünnte Lösungen zu erwarten. Man würde aber hiermit noch nicht den eigentümlichen Gang der *K*-Werte innerhalb einer Versuchsreihe erklären können. Für *NaCy* ergab sich:

φ in ccm:	5335	10670
Δ:	30·7	33·7

Für $^1/_2 BaCy_2$ ergab sich:

φ in ccm:	9546	10514	18484	19877
Δ:	36·9	36·3	47·1	49·0
	35·1 (wiederholt)		46·6 (wiederholt)	

XI. Einfluss des Lösungsmittels.

Die Änderung der Mengenverhältnisse Wasser und Alkohol konnte zur Entscheidung der Frage dienen, ob ein besonderer Einfluss des Lösungsmittels auf die Reaktion vorlag. In den bisherigen Versuchen kamen stets auf 10 ccm Wasser 20 ccm Alkohol; es wurden jetzt Versuche ausgeführt, in welchen das Verhältnis Wasser zu Alkohol 5 : 25, 15 : 15 und 20 : 10 ccm war; die Angaben beziehen sich immer auf den Inhalt eines jeden Röhrchens. In dem letzten Fall ist die Wassermenge bereits so gross, dass der Benzaldehyd in der Kälte schon nicht mehr gelöst ist. Diese Versuche (Tabelle 16) lassen erkennen, dass im ganzen mit zunehmendem Wassergehalt die Geschwindigkeitskonstanten steigen. Nur die Konstante des ersten Versuches ist identisch mit der, die für $^1/_{10}$-norm. *KCy* in frühern Versuchen mit grösserm Alkoholgehalt gefunden wurde. Die Ausdehnung der Versuche auf andere Lösungsmittel an Stelle von Alkohol hat grosse Schwierigkeiten, da nur sehr wenige dazu in gleicher Weise geeignet sein dürften. Einige Versuche wurden noch mit Methylalkohol ausgeführt; auch hier zeigt sich deutlich die Zunahme der Konstanten mit dem wachsenden Wassergehalt. Mit den entsprechenden für Äthylalkohol gefundenen Werten verglichen, zeigt sich, dass die Umsätze geringer sind. Ich glaube jedoch, dass hier Nebenreaktionen in viel stärkerm Masse als bei Anwendung von Äthylalkohol nebenher laufen, die Reaktionsprodukte sind meistens stark



Tabelle 16.

In sämtlichen Versuchen ist $C_{KCy} = 0{\cdot}100$ Mole pro Liter.

1. 5 ccm H_2O: 25 ccm Äthylalkohol
0·4795 Mole Benzaldehyd pro Liter
$1{\cdot}908\,A = 0{\cdot}915 - 0{\cdot}054 = 0{\cdot}861$

t	g Cu	$1{\cdot}908\,x$	k
0	0·054	0	—
15	0·103	0·049	0·0089
45	0·185	0·131	0·0088
90	0·283	0·229	0·0089
172	0·407	0·353	0·0089
230	0·451	0·397	0·0082
255	0·480	0·426	0·0085

2. 15 ccm H_2O: 15 ccm Äthylalkohol
0·2641 Mole Benzaldehyd pro Liter
$1{\cdot}908\,A = 0{\cdot}504 - 0{\cdot}028 = 0{\cdot}476$

t	g Cu	$1{\cdot}908\,x$	k
0	0·028	0	—
15	0·063	0·035	0·0108
60	0·131	0·103	0·0119
100	0·189	0·161	0·0127
135	0·217	0·189	0·0118
180	0·252	0·224	0·0116
240	0·285	0·257	0·0110

3. 20 ccm H_2O: 10 ccm Äthylalkohol
0·3826 Mole Benzaldehyd pro Liter
$1{\cdot}908\,A = 0{\cdot}730 - 0{\cdot}039 = 0{\cdot}691$

t	g Cu	$1{\cdot}908\,x$	k
0	0·039	0	—
25	0·108	0·069	0·0122
75	0·219	0·180	0·0130
166	0·335	0·296	0·0125
242	0·393	0·354	0·0120

4. 5 ccm H_2O: 25 ccm Methylalkohol
0·3994 Mole Benzaldehyd pro Liter
$1{\cdot}908\,A = 0{\cdot}762 - 0{\cdot}014 = 0{\cdot}748$

t	g Cu	$1{\cdot}908\,x$	k
0	0·014	0	—
25	0·045	0·031	0·0046
90	0·113	0·099	0·0043
185	0·200	0·186	0·0046
255	0·245	0·231	0·0045

5. 10 ccm H_2O: 20 ccm Methylalkohol
0·3197 Mole Benzaldehyd pro Liter
$1{\cdot}908\,A = 0{\cdot}610 - 0{\cdot}014 = 0{\cdot}596$

t	g Cu	$1{\cdot}908\,x$	k
0	0·014	0	—
25	0·043	0·029	0·0065
65	0·083	0·069	0·0064
110	0·117	0·103	0·0061
172	0·153	0·139	0·0057
270	0·208	0·194	0·0057

6. 15 ccm H_2O: 15 ccm Methylalkohol
0·3459 Mole Benzaldehyd pro Liter
$1{\cdot}908\,A = 0{\cdot}660 - 0{\cdot}031 = 0{\cdot}629$

t	g Cu	$1{\cdot}908\,x$	k
0	0·031	0	—
25	0·080	0·049	0·0102
60	0·127	0·096	0·0091
100	0·171	0·140	0·0087
180	0·240	0·209	0·0084

gelb gefärbt. Im Versuch XVI, 6 fällt die Konstante stark. Der Cyantiter war am Ende der Reaktion 11·2 ccm statt 15 ccm, woraus sich das erklärt. Im allgemeinen ist also Äthylalkohol dem Methylalkohol für diese Versuche vorzuziehen.

XII. Einfluss von freiem Alkali und freier Blausäure auf die Benzoinbildung.

Unter der grossen Zahl theoretischer Deutungen, welche die Benzoinsynthese erfahren hat, befinden sich auch solche, die entweder dem Alkali oder der Blausäure des hydrolytisch gespaltenen Cyankaliums allein die wesentliche Rolle dabei zusprechen[1]). Im Hinblick auf diese Ansichten war es von Wert festzustellen, in welcher Weise freies Alkali oder freie Blausäure allein die Benzoinbildung beeinflussen. Bei der Anstellung dieser Versuche muss man sicher sein, dass die Lösung nicht freie Blausäure enthält, die immer dann vorhanden ist, wenn der Benzaldehyd durch Benzoesäure verunreinigt war; setzt man nunmehr Alkali hinzu, so vergrössert man die Menge des wirksamen Cyanions und käme zu dem irrigen Schluss, dass Zusatz von Alkali die Benzoinbildung begünstigt. Man muss also eine reine Cyankaliumlösung verwenden und Benzaldehyd, der frei von Benzoesäure ist. Ich habe die Versuche in der Weise ausgeführt, dass zu den in die Röhrchen eingefüllten alkoholischen Benzaldehydlösungen zunächst die nötigen Mengen Alkali mit einer 2 ccm-Pipette eingefüllt wurde. Die Spuren Benzoesäure, durch die der Benzaldehyd verunreinigt war, wurden dann neutralisiert, und es war an der alkalischen Reaktion der Lösungen zu erkennen, dass freies Alkali vorhanden war. Erst dann wurde die Cyankaliumlösung zugefügt. Zum Vergleich wurden Proben analysiert, zu denen statt 2 ccm Alkali 2 ccm Wasser zugefügt worden war. Man muss berücksichtigen, dass in diesen letztern Proben die verunreinigende Benzoesäure etwas Cyankalium zersetzt; der dadurch bedingte Fehler ist aber offenbar sehr gering, wie aus den Resultaten der Versuche folgt. Setzt man der Lösung sehr kleine Mengen Natronlauge (bis 1 % der Cyankaliumkonzentration) zu, so ist eine Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit nicht zu bemerken.

Ohne Zusatz von Alkali wurden folgende Umsätze gemessen:

0·072	0·127	0·293	0·294 g *Cu*

Mit Zusatz von Alkali in entsprechenden Zeitpunkten:

0·071	0·127	0·293	0·299 g *Cu*

[1]) Vgl. den folgenden Abschnitt.

Später wurden diese Versuche nochmals wiederholt, wobei ein sehr sorgfältig gereinigter Benzaldehyd (er wurde kurz vorher durch Ausschütteln mit verdünnter *NaOH* von Benzoesäure befreit und mehrfach destilliert) zur Verwendung kam. Es wurde gefunden (nach einstündigem Erwärmen auf 60°):

Ohne Alkalizusatz:	0·132		0·158
2 ccm $^1/_1$-norm. *KOH*:	0·137	2 ccm $^2/_1$-norm. *KOH*:	0·157
2 „ $^1/_{10}$- „ *NaOH*:	0·121	2 „ $^2/_1$- „ „	0·164

In diesem Versuch war das Äquivalentverhältnis *KCy* zu freiem Alkali etwa 1:1 und 1:1·5. Also trotz der Anwesenheit beträchtlicher Mengen freien Alkalis finden wir keine wesentlichen Differenzen in den Umsätzen, — ein für die theoretische Auffassung der Reaktion bemerkenswertes Resultat.

Merkwürdig indifferent verhielt sich auch freie Blausäure bei der Reaktion:

Setzte man überschüssige Blausäure in einer Menge zu, die 16% der vorhandenen Cyankaliumkonzentration entspricht, so wurde nach 70 Minuten noch kein besonderer Unterschied vom normalen Versuch ohne *HCy*-Überschuss konstatiert; nach 160 Minuten wiesen die Zahlen grössere Differenzen auf, und zwar nehmen die Umsätze mit steigender Konzentration der Blausäure ab.

Tabelle 17.

Nach 70 Minuten:	0·161 g *Cu*	ohne Zusatz von *HCy*
	0·155 „ „	ohne Zusatz von *HCy*
	0·151 „ „	16% „
	0·160 „ „	32% „
Nach 160 Minuten:	0·283 „ „	ohne Zusatz von *HCy*
	0·262 „ „	16% „
	0·245 „ „	32% „

Eine Bestätigung dieses Resultates gibt auch der folgende Versuch:

0·227 g *Cu*	ohne Zusatz von *HCy*
0·230 „ „	ohne Zusatz von *HCy*
0·117 „ „	*KCy* : *HCy* = 1:1
0·067 „ „	*KCy* : *HCy* = 1:1·5

Dieses Resultat ist insofern wertvoll, als es aufs neue zeigt, wie eng die Benzoinbildung an die gleichzeitige Gegenwart von Alkali und Blausäure geknüpft ist; offenbar ist die Blausäure entweder ganz indifferent, oder sie veranlasst Nebenreaktionen, die Benzoinbildung erfolgt also nur durch das Cyanion, und darin scheint mir das Wesen der Reaktion zu liegen.

XIII. Der Temperaturkoeffizient.

Ausser bei 60° wurde die Reaktion schliesslich noch bei den Temperaturen 49·9°, 40·0° und 25·0° gemessen. Im grossen und ganzen sind die Versuchsresultate ungünstiger als in den bei 60° angestellten Versuchen. Wie weit hierbei Versuchsfehler mitspielen, lässt sich schwer entscheiden. Auf Grund von Versuchen, die bei 60° angestellt wurden, und zwar langsam, aber regelmässiger verliefen, glaube ich schliessen zu können, dass hier vielmehr Unregelmässigkeiten im Gang der Reaktion anzunehmen sind; es ist sehr wohl möglich, dass die Zwischenreaktionen bei niedrigen Temperaturen weniger glatt verlaufen; ferner kommt bei tiefern Temperaturen die Nitrilbildung als komplizierender Faktor für die Gültigkeit der einfachen kinetischen Gleichung mehr in Frage. Einzelne stark von der Mehrzahl abweichende eingeklammerte Werte für k habe ich hier bei der Berechnung der Mittelwerte nicht berücksichtigt. Aus den Versuchen für $T = 60^0 + 273^0$ und $T = 49{\cdot}9^0 + 273^0$ wurde die Konstante A der Formel $\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{A(T_1 - T_2)}{T_1 . T_2}$ von van't Hoff-Arrhenius[1]) berechnet. $A = 6572$. Für $K_1 = 0{\cdot}048$ gesetzt, berechnet sich K für 40° und 25° zu 0·025 und 0·0089, — also in befriedigender Übereinstimmung mit dem Versuch, wie die Zusammenstellung in Tabelle 18 beweist.

XIV. Zur Theorie der Benzoinsynthese.

Die experimentellen Tatsachen wurden bisher möglichst ohne jede theoretische Voraussetzung über den Verlauf der Benzoinbildung wiedergegeben; es erscheint zum Schluss geboten, die Frage kurz vom theoretischen Standpunkt zu erörtern mit Benutzung der Tatsachen, die sich im Laufe der Untersuchung ergeben haben. Dabei muss bemerkt werden, dass es nicht möglich ist, auf Grund einer einzelnen derartigen Arbeit überall die richtigen Entscheidungen zu treffen; die Hypothesen über den Verlauf der Benzoinbildung sind bereits sehr zahlreich, und sie gründen sich zum Teil auf eingehende organische Experimentaluntersuchungen. Selbstverständlich wurde diese Arbeit auch nicht ausgeführt, um die Richtigkeit der einen und die Unzulänglichkeit der andern Hypothese zu beweisen, — gute Gründe lassen sich für mehrere derselben anführen. Trotzdem ist es nötig, die prinzipiell wichtigen Theorien zusammenzustellen und zu prüfen, in wie weit sie mit meinen Versuchen

[1]) Diese Zeitschr. **4**, 226 (1889).



Tabelle 18.

$T = 49.9^0 + 273^0$.

1. 0·3836 Mole Benzaldehyd pro Liter
0·100 „ Cyankalium „ „
$1{\cdot}908\,A = 0{\cdot}732 - 0{\cdot}022 = 0{\cdot}710$

t	g Cu	$1{\cdot}908\,x$	k
0	0·022	0	—
30	0·057	0·035	0·0046
65	0·097	0·075	0·0049
120	0·154	0·132	0·0051
260	0·253	0·231	0·0050
320	0·273	0·251	0·0046
391	0·313	0·291	0·0048
450	0·333	0·311	0·0046
		Mittel:	0·0048
		d. h. K =	0·048

2. 0·3836 Mole Benzaldehyd pro Liter
0·187 „ Cyankalium „ „
$1{\cdot}908\,A = 0{\cdot}732 - 0{\cdot}052 = 0{\cdot}680$

t	g Cu	$1{\cdot}908\,x$	k
0	0·052	0	—
30	0·116	0·064	0·0097
100	0·197	0·145	(0·0076)
200	0·311	0·259	0·0086
285	0·368	0·316	0·0085
		Mittel:	0·0089
		d. h. K =	0·048

$T = 40.0^0 + 273^0$.

3. 0·3836 Mole Benzaldehyd pro Liter
0·100 „ Cyankalium „ „
$1{\cdot}908\,A = 0{\cdot}732 - 0{\cdot}011 = 0{\cdot}721$

t	g Cu	$1{\cdot}908\,x$	k
0	0·011	0	—
45	0·048	0·037	0·0032
116	0·094	0·083	0·0030
201	0·132	0·121	0·0026
295	0·170	0·159	0·0025
540	·0·259	0·248	0·0026
755	0·318	0·307	0·0026
		Mittel:	0·0026
		d. h. K =	0·026

4. 0·5330 Mole Benzaldehyd pro Liter
0·186 „ Cyankalium „ „
$1{\cdot}908\,A = 1{\cdot}017 - 0{\cdot}039 = 0{\cdot}978$

t	g Cu	$1{\cdot}908\,x$	k
0	0·039	0	—
45	0·138	0·099	0·0049
75	0·185	0·146	0·0046
120	0·257	0·218	0·0047
225	0·400	0·361	0·0051
310	0·455	0·416	0·0047
422	0·519	0·480	0·0045
		Mittel:	0·0048
		d. h. K =	0·026

$T = 25.0^0 + 273^0$.

5. 0·3821 Mole Benzaldehyd pro Liter
0·100 „ Cyankalium „ „
$1{\cdot}908\,A = 0{\cdot}729 - 0{\cdot}005 = 0{\cdot}724$

t	g Cu	$1{\cdot}908\,x$	k
0	0·005	0	—
52	0·016	0·011	0·00078
140	0·038	0·033	0·00090
570	0·117	0·112	0·00085
767	0·160	0·155	0·00093
1296	0·220	0·215	0·00086
1575	0·267	0·262	0·00095
		Mittel:	0·00088
		d. h. K =	0·0088

6. 0·5304 Mole Benzaldehyd pro Liter
0·200 „ Cyankalium „ „
$1{\cdot}908\,A = 1{\cdot}012 - 0{\cdot}032 = 0{\cdot}980$

t	g Cu	$1{\cdot}908\,x$	k
0	0·032	0	—
45	0·070	0·038	0·0017
130	0·106	0·074	(0·0012)
243	0·171	0·139	(0·0013)
395	0·273	0·241	0·0016
565	0·333	0·301	0·0015
763	0·423	0·391	0·0017
		Mittel:	0·0016
		d. h. K =	0·0080

T	$K_{ber.}$	$K_{gef.}$
60·0°	—	0·089
49·9°	—	0·048
40·0°	0·025	0·026
25·0°	0·0089	0·0084

im Einklang oder Widerspruch stehen. — Die Ansichten über die Benzoinbildung sollen nach folgendem Gesichtspunkt betrachtet werden: 1. Theorien, nach denen die Synthese ausschliesslich oder hauptsächlich eine Wirkung der Blausäure ist, 2. Theorien, die in erster Linie das Alkali, 3. solche, die Alkali und Blausäure zugleich berücksichtigen.

Ad. 1. Hierhin gehört die älteste Annahme über die Zwischenreaktion von Zincke[1]). Dieser Forscher nimmt an, dass sich zunächst Mandelsäurenitril bildet, das mit einem zweiten Molekül Benzaldehyd unter Benzoinbildung und Abspaltung von Blausäure reagiert. Er bemerkt dazu selbst, dass „es ihm trotz vielfacher Versuche nicht gelungen sei, durch Blausäure das Bittermandelöl in Benzoin umzuwandeln.“ Wir hatten festgestellt, dass Ansäuern die Reaktion sofort unterbricht, ferner wurde das eigentümliche Verhalten der freien Blausäure konstatiert; diese Beobachtungen finden in den Angaben von Zincke ihre Bestätigung. Zur Erklärung des ganzen Vorganges reichen seine Annahmen, wie man sieht, nicht aus.

Ad 2. Zahlreich sind die Versuche, die Reaktion auf die Wirkung des Alkalis allein zurückzuführen: danach wäre also die Benzoinbildung im wesentlichen eine Aldolkondensation. Man muss sich erinnern, dass schon Liebig und Wöhler Benzoin aus blausäurefreiem Bittermandelöl und kaustischem Kali erhalten zu haben angeben. Smith[2]) und später vor allem Claisen[3]) haben gezeigt, dass Cyankalium ein brauchbares Kondensationsmittel zur Aldolsynthese ist. Pomeranz[4]) spricht die Vermutung aus, dass die Benzoinbildung vielleicht als eine katalytische Wirkung der OH-Ionen aufzufassen sei. So erfolgreich diese Erklärungen auf die von Smith, Claisen u. a.[5]) ausgeführten Kondensationen anzuwenden sind, so ist ihre direkte Übertragung auf die Benzoinbildung mit Cyankalium nicht angängig. Wenn auch Alkali unter Umständen vielleicht allein die Benzoin-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **9,** 1772 Anm. (1876).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **26,** 60 u. f.
[3]) Lieb. Ann. **306,** 322.
[4]) Monatsh. f. Chemie **21,** 389 (1900).
[5]) Siehe z. B. auch Koelichen, Diese Zeitschr. **33,** 129 (1900).

bildung bewirken kann, so reagiert es doch im allgemeinen mit Benzaldehyd unter Bildung von Benzylalkohol und Benzoesäure; die besondere Wirkung des Cyankaliums ist damit nicht genügend erklärt. Ich habe versucht, durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Sodalösung oder Boraxlösung — also Salzen, die ebenso wie Cyankalium infolge hydrolytischer Spaltung alkalisch reagieren — Benzoin zu erhalten, was aber nicht gelang, selbst wenn man konzentrierte Lösungen anwandte. Hierher sind auch die Anschauungen von Nef[1]) über die Reaktion zu stellen. Nef nimmt auch eine Aldolkondensation an, aber er schreibt dem Alkohol eine Rolle zu, der mit Benzaldehyd zunächst ein Additionsprodukt $C_6H_5CH\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix}$ bilden soll. Später bevorzugt er die Annahme, dass sich dieser Zwischenkörper in Alkohol und Phenyloxymethylen spaltet; dieses erleidet dann Polymerisation zu dem Äthylenderivat. Nef hält bereits die Bildung eines Cyankaliumadditionsproduktes für möglich. — Die Annahme eines Alkoholadditionsproduktes steht nicht im Einklang mit meinem Befunde, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit abnehmendem Alkoholgehalt steigt; auch ist zur Benzoinbildung überhaupt kein Alkohol nötig, der hier wohl nur als Lösungsmittel dient.

Gegen die Erklärungsversuche, die nur Alkali oder nur Blausäure allein berücksichtigen, ist noch allgemein folgendes anzuführen. Nach Shields[2]) gilt für die Hydrolyse des Cyankaliums bei 25° das Massengesetz $\frac{\text{Säure}\,.\,\text{Basis}}{\text{Salz}} = \text{Konst.}$, wobei unter „Salz“ die Menge des nicht hydrolytisch gespaltenen Salzes zu verstehen ist. Machen wir nun die Annahme, dass die Benzoinbildung entweder nur von der Basis oder nur von der Säure abhängt, so finden wir die Konzentration derselben proportional der Quadratwurzel aus der Konzentration des Salzes, eine Folgerung, die nicht mit der von mir festgestellten Tatsache in Übereinstimmung zu bringen ist, dass die Geschwindigkeit der Benzoinbildung der Gesamtkonzentration[3]) des Cyankaliums proportional ist. Es bleiben also nur die Annahmen übrig, dass die Benzoinbildungsgeschwindigkeit proportional der Konzentration des nicht hydrolysierten Salzes ist oder von dem Konzentrationsprodukt Säure.Basis abhängt.

---

[1]) Lieb. Ann. **287**, 342, Anm. (1895); **298**, 312 (1897).

[2]) Diese Zeitschr. **12**, 167 (1893).

[3]) In erster Annäherung können wir bei schwacher Hydrolyse für die Menge des nicht hydrolysierten Cyankaliums die Gesamtkonzentration setzen.

Ad. 3. Daher decken sich die Theorien, die gleichzeitig Alkali und Blausäure zusammen in Betracht ziehen, am besten mit den Versuchen. Hier sind an erster Stelle die Arbeiten Knoevenagels[1]) zu erwähnen, der gelegentlich die Vermutung ausspricht, bei der Reaktion erfolge eine Anlagerung und Abspaltung von Cyankalium. Später stellten Chalanay und Knoevenagel[2]) ein Schema auf, das sehr bekannt geworden ist:

1. $C_6H_5 . C\langle{}^H_O + K . CN = C_6H_5 C^K_O + HCN$

2. $C_6H_5 . C\langle{}^H_O + HCN = C_6H_5 CH\langle{}^{OH}_{CN}$

3. $C_6H_5 . \underset{CN}{CH(OH)} + C_6H_5 C\langle{}^O_K = KCN + C_6H_5 CH(OH) . C(O) . C_6H_5$ Benzoin.

Diese Auffassung kann allerdings formal vollkommen mit dem, was sich jetzt experimentell ergeben hat, in Einklang gebracht werden. Einer von Herrn Professor Bredig gegebenen Entwicklung folgend, können wir auf Grund dieser Gleichungen unser empirisches Reaktionsgesetz ableiten. Die Formeln mögen die Konzentrationen der betreffenden Stoffe bedeuten:

Aus 1 folgt die Gleichgewichtsgleichung:

$$\frac{(HCN) \times (C_6H_5 C^O_K)}{(KCN) \times (C_6H_5 C^H_O)} = K_1; \; (C_6H_5 . COK) = \frac{(KCN) \times \left(C_6H_5 C\langle{}^H_O\right)}{(HCN)} . K_1$$

Aus 2 folgt die Gleichgewichtsgleichung:

$$\frac{(C_6H_5 . CH(OH)CN)}{(C_5H_5 . CHO) \times (HCN)} = K_2; \; [C_6H_5 . CH(OH)CN] = (C_6H_5 . CHO) \times (HCN) . K$$

Aus 3 folgt die Geschwindigkeitsgleichung:

$$\frac{dx}{dt} = K(C_6H_5 . CKO) \times [C_6H_5 . CH(OH)CN] = K\overline{(C_6H_5 . CHO)}^2 \times (KCN).$$

Die Identität dieser Gleichung mit der von mir empirisch gefundenen Gleichung hat nur zur Voraussetzung, dass die Menge der gebildeten Zwischenprodukte während der Reaktion sehr klein ist, und dass die Reaktion 1 und 2 äusserst schnell im Verhältnis zu 3 verlaufen. Es ist aber bisher nicht gelungen, die Existenz des von Knoevenagel angenommenen Benzaldehydkaliumsalzes zu beweisen.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 1346.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 295.

Neuerdings hat Lapworth[1]) eine Arbeit über die Addition von Blausäure an Ketone und Aldehyde veröffentlicht und kommt dabei zu dem Schluss, dass die Geschwindigkeit, mit der diese Addition erfolgt, eine Funktion des Cyanions ist; ferner stellt er fest, dass Mandelsäurenitril das erste Einwirkungsprodukt von Cyankalium auf Benzaldehyd ist. Zur Auffassung der Benzoinbildung als einer Reaktion des Cyanions war ich durch meine Versuche unabhängig von Lapworth und schon vor Erscheinen seiner Arbeit gelangt[2]).

Auf die Auffassung der Benzoinreaktion als einer spezifischen Reaktion des Cyanions habe ich schon wiederholt hingewiesen; tatsächlich ist das auch die einfachste Annahme, die wir machen können, und sie entspricht genau den Tatsachen. Danach ist die Benzoinbildung ganz ebenso eine Reaktion des Cyanions wie die Inversion des Rohrzuckers eine solche des H-Ions. Blausäure und Alkali allein bewirken ganz gewiss die Benzoinbildung nicht; denn einzeln verhalten sie sich indifferent oder veranlassen Nebenreaktionen. Nur wenn Blausäure und Alkali zusammentreffen, d. h. wenn sich bei ihrer gegenseitigen Neutralisation Cyanion bildet, kommt die Benzoinbildung zustande, und zwar umso schneller, je mehr Cyanion da ist. Diese Auffassung der Benzoinbildung bedarf keiner speziellen Hypothesen, hat den Vorzug der Einfachheit und enthält nichts Unbewiesenes.

Die weitere Frage, ob das Produkt Blausäure und Kalilauge oder das nicht hydrolysierte Salz die Hauptrolle spielt, wird im Grunde wohl kaum zu entscheiden sein, weil es nicht möglich ist, die Frage darauf zurückzuführen, ob ein nicht hydrolysiertes Cyansalz, das dennoch stark ionisiert ist, auch Benzoin zu bilden imstande ist. Für die exakte Beschreibung der Tatsachen ist das auch ziemlich gleichgültig, weil jedenfalls das Massenprodukt $(HCy) \times (KOH)$ dem nicht hydrolysierten Salz proportional ist. Wollen wir uns trotzdem eine genauere Vorstellung von den Zwischenreaktionen bilden, so scheint mir die Annahme, dass es sich um eine Zwischenwirkung des Produktes (Cyankalium + Benzaldehyd) handelt, am meisten gerechtfertigt zu sein; denn dass Blausäure äusserst leicht mit Benzaldehyd in Reaktion tritt, ist bekannt[3]). Jedenfalls sind die Mengen der sich bildenden Zwischen-

[1]) Journ. Chem. Soc. Trans. **83**, 995 (1903).

[2]) Vgl. Bredig und Stern, Zeitschr. f. Elektrochemie **10**, 582 (1904).

[3]) In der Tat hat während des Druckes dieser Arbeit Herr Lapworth [Journ. Chem. Soc. **85**, 1208 (1904)] ein Additionsprodukt von Benzaldehyd mit Cyankalium beschrieben und unter Bedingungen erhalten, die ganz analog denen sind, unter welchen wir aus Leitfähigkeitsmessungen auf die Existenz eines solchen geschlossen hatten (vgl. Zeitschr. f. Elektrochemie, loc. cit. und diese Abhandlung S. 37—39).

produkte bei Temperaturen über 20° äusserst gering; die Bildung einer grösseren Menge Mandelsäurenitril, resp. seines Salzes müsste ihren Ausdruck im Gange der K-Werte finden. Hierauf wurde bereits früher hingewiesen. Dieser Einfluss lässt sich vielleicht durch kinetische Versuche bei tiefen Temperaturen, bzw. elektrische Überführungsversuche und Gefrierpunktbestimmungen ermitteln.

Soll ein Erklärungsversuch wenigstens formal genügen, so muss er $HCN + KOH$ oder $K^{\cdot} + CN'$ in gleicher Weise berücksichtigen. Das kann, wie wir sahen, z. B. bei Annahme der Hypothese von Knoevenagel und Chalanay wohl geschehen. Aber auch wenn wir das Produkt $HCN.KOH$ zugrunde legen oder nur eine rein katalytische Wirkung der Cyanionen annehmen, ist eine ausreichende Formulierung möglich. Man kann sich aber von der Bildung des Benzoins am einfachsten die folgende Vorstellung machen, die auch in den von Lapworth diskutierten Möglichkeiten in ähnlicher Form enthalten ist:

1. $C_6H_5.CH(=O) + CN' = C_6H_5.CH.(O')(CN)$ (Nitrilion)

2. $C_6H_5.CH.(O')(CN) + C_6H_5.CHO = C_6H_5CH(OH)CO\,C_6H_5 + CN'$.

(Nitrilion) (Benzoin.)

Es wird die Aufgabe der weitern Untersuchung der Frage, besonders bei niedrigen Temperaturen, sein, die Entscheidung zwischen diesen Ansichten zu treffen; immerhin ist durch die vorhandenen kinetischen Ergebnisse dieser Untersuchung der Kreis der möglichen Ansichten sehr eingeschränkt und eine Grundlage für weitere Arbeiten gewonnen. Die Lösung der Hauptaufgabe, die ich mir in der Einleitung gestellt hatte, kann somit wohl als gelungen betrachtet werden.

XV. Zusammenfassung.

Wir haben in der Hauptsache folgendes festgestellt:

1. Die Geschwindigkeit der Benzoinbildung ist proportional dem Quadrat der jeweilig vorhandenen Benzaldehydkonzentration.

2. Sie ist der Konzentration des Cyankaliums proportional.

3. Allgemeiner ausgesprochen ist die Benzoinbildung eine Cyanionenkatalyse; ihre Geschwindigkeit ist proportional der Äquivalentkonzentration der vorhandenen, stark ionisierten Cyanverbindungen; Cyan in anderer Form, so besonders in komplexer Bindung, ist katalytisch unwirksam.



4. Das relative Verhältnis von Benzaldehyd zu Cyankalium hat von einer gewissen Grenze an einen Einfluss auf den Reaktionsverlauf.

5. Bei höhern Temperaturen findet eine Änderung der Leitfähigkeit durch Zusatz von Benzaldehyd zu einer wässerig-alkoholischen Cyankaliumlösung nicht statt; bei 0° hingegen wurden erhebliche Leitfähigkeitsdifferenzen konstatiert, welche auf eine umkehrbare Wechselwirkung zwischen Benzaldehyd und Cyankalium hindeuten.

6. Mit zunehmendem Wassergehalt der Lösungen steigt die Reaktionsgeschwindigkeit.

7. Alkali oder Blausäure allein sind indifferent; Blausäure kann unter Umständen Nebenreaktionen veranlassen, ebenso Alkali, wenn man grössere Mengen davon zusetzt.

8. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Temperatur folgt dem gewöhnlichen Temperaturgesetz.

9. Wir sind zu der einfachen Auffassung der Benzoinbildung als einer katalytischen Reaktion des Cyanions gelangt, welche die Annahme von Zwischenreaktionen zulässt.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 1902 bis Juni 1904 unter Leitung von Herrn Prof. G. Bredig im akademischen Laboratorium ausgeführt. Meinem sehr verehrten Lehrer bin ich für zahlreiche im Verlaufe der Arbeit gegebene Anregungen und für die liebenswürdig erteilten Ratschläge, durch die er mich in meinem Studium im allgemeinen gefördert hat, zu dauerndem Dank verpflichtet.

Heidelberg, Juni 1904.



Über den Einfluss der Metalle auf die Hydrolyse des Rohrzuckers[1]).

Von

Rudolf Vondráček.

Die wässerigen Saccharoselösungen erleiden bei längerm Kochen in Glasgefässen eine Zersetzung: es entsteht nämlich Glukose und Fruktose und daneben auch eine kleine Menge anderer Substanzen, von teilweise sauerm Charakter, in denen man die eigentliche Ursache der fortschreitenden Hydrolyse suchen muss. Im Gegensatz zu den frühern Angaben fanden B. Raýman und O. Šulc[2]), besonders aber Carl Kullgren[3]), dass dieser Vorgang, falls reines Wasser in Anwendung kommt, sehr langsam verläuft. Hingegendessen tritt die Inversion, wie Raýman und Šulc bemerken, viel schneller ein bei Benutzung von Gefässen aus Silber, Kupfer und Platin. Die erwähnten Forscher erklären diese Erscheinung durch den katalytischen Einfluss der Metalle; sie sagen an der betreffenden Stelle[4]):

„Die Inversion der wässerigen Saccharoselösungen ist eine dreifache Reaktion; Hydratation durch das Wasser, die durch Wirkung der Metalle verstärkt wird, Inversion teilweise hervorgerufen durch die Säuren, welche infolge blosser Hydratation aktiven Wassers entstanden, teilweise vielleicht auch durch die Säuren, welche infolge der Oxydation der Oberfläche in Berührung mit Metall und Luft worden sind."

In der letzten Zeit verfolgte L. Lindet[5]) systematisch den Einfluss der Metalle auf die Rohrzuckerinversion und erhitzte zu diesem Zwecke eine 10%ige Lösung mit den kompakten Metallen in den Glasgefässen auf einem Bade von siedendem Wasser andauernd vier Stunden lang. Seine Resultate sind interessant: Einige Metalle (*Cu*, *Pb*, *Sn*, *Bi*, . . .) beschleunigen die Inversion bedeutend, andere (*Al*, *Sb*, . . .) nur wenig,

---

[1]) Mitgeteilt der böhm. Gesellsch. der Wissensch. in Prag am 3. Juni 1904.

[2]) Diese Zeitschr. **21,** 481 (1896).

[3]) Diese Zeitschr. **41,** 407 (1902); **43,** 701 (1903).

[4]) Nach den böhm. Original-Abhandlungen der böhm. Akad. in Prag 1897.

[5]) Compt. rend. **138,** 508.

andere wieder (*Ni*, *Cr*, *As*, *Au*, *Pt*, *Ag*, *Hg*, ...) sind indifferent, und es gibt endlich eine Reihe von Metallen, die den Vorgang verzögern (*Co*, *Fe*, *Zn*, *Cd*, *Mg*, ...). Diesen verschiedenartigen Einfluss der Metalle erklärt Lindet auf folgende Weise: In Berührung der Metalle mit dem Luftsauerstoff und Wasser entstehen Hydroxyde, welche jenachdem sie (neben vielleicht auch andern Wirkungen) $H^{\cdot}$-, oder OH'-Ionen abspalten die Reaktion beschleunigen, resp. verzögern. Die Metalle, die unter diesen Bedingungen keine Hydroxydverbindungen bilden, sind natürlich ohne Einfluss.

Wie man merkt, besteht hier bezüglich des Silbers und Platins ein unaufgeklärter Widerspruch mit den Ergebnissen der Arbeit von Raýman und Šulc. Um ihn aufzuklären, führte ich selbst einige Versuche aus unter ähnlichen Bedingungen, wie sie die letztgenannten Forscher anwandten.

Zu diesen, wie auch weiter angeführten Versuchen, wurde zweimal destilliertes Wasser benutzt, dessen Leitfähigkeit $\varkappa = 1.10^{-6}$ war. Der Rohrzucker wurde aus Alkohol umkristallisiert und hatte ein Drehvermögen $[\alpha]_D = +66{\cdot}30^0$.

Zu den Versuchen diente ein Kolben aus Jenaschem Glase, der mit einem Korkstöpsel und gläsernem Rückflusskühler versehen war. Die Erhitzung erfolgte auf einer Asbestpappe. Vor Beginn der Versuche wurde die ganze Einrichtung fünf Tage lang mit Wasser ausgekocht.

1. Versuch. Eine 5%ige Rohrzuckerlösung wurde achtzehn Stunden lang gekocht. Am Anfange und am Ende des Versuchs wurde eine Probe der Flüssigkeit in einem 10 cm-Rohre mit dem Saccharimeter polarimetrisch gemessen.

   Es ergab sich zur Zeit:

   0 Stdn. $\alpha = +10{\cdot}20^0$
   18 „ $+10{\cdot}00^0$.

2. Versuch. Es wurde unter denselben Bedingungen eine 20%ige Lösung gekocht und folgende Werte gefunden:

   0 Stdn. $+39{\cdot}50^0$
   18 „ $+39{\cdot}10^0$.

3. Versuch. ca. 150 ccm 5%iger Lösung wurden mit den Platinstreifchen[1]), deren Oberfläche ca. 40 qcm gross war, gekocht. Es ergab sich zur Zeit:

   0 Stdn. $+10{\cdot}25^0$
   18 „ $+10{\cdot}10^0$.

4. Versuch. ca. 150 ccm 20%iger Lösung wurden mit Platinstreifchen, deren Oberfläche ca. 60 qcm gross war, gekocht. Es ergab sich zur Zeit:

   0 Stdn. $+39{\cdot}45^0$
   18 „ $+38{\cdot}90^0$.

[1]) Diese wurden vorher mit Meersand abgerieben, dann in Schwefelsäure und Wasser ausgekocht.

Die Versuchspaare 1 und 3, 2 und 4 zeigen also Übereinstimmung mit den Ergebnissen Lindets. — Raýman und Šulc arbeiteten freilich anders; bei deren Arbeit kamen Metallgefässe in Anwendung, und es ist möglich, dass das Hinausragen der Metalle in die Phase über der Flüssigkeit (gew. Luft) da von Einfluss ist.

Im Gegensatz zu diesen verhältnismässig geringen Wirkungen der Metalle fanden Raýman und Šulc einen eminenten Einfluss, sobald sie zu den pulverigen Metallen, sog. „Schwärzen" (*Pt*, *Pd*, . . .) griffen. In diesem Falle kann eine kleine Menge Platinschwarz in wenigen Stunden die Lösung vollständig invertieren. F. Plzák und B. Hušek[1]) verfolgten diese Erscheinung gründlicher, ohne aber zu einer definitiven Erklärung derselben zu gelangen.

Bei Gelegenheit meiner Abhandlung[2]) über die Eigenschaften des Platinschwarzes äusserte ich die Meinung, dass in dem betreffenden Falle die Saccharose zuerst vom Platinschwarz oxydiert wird, und dass sekundär die Oxydationsprodukte die Hydrolyse bewirken. Ich will nun einige Versuche anführen, die diese Meinung zu unterstützen scheinen.

Die Wirkung solcher Substanzen, wie z. B. Platinschwarz, kann man nicht dem Metalle, sondern den fremden, darin enthaltenen Stoffen zuschreiben. Das Platinschwarz, welches durch Trocknen an der Luft zubereitet war, bildet eine besonders labile Verbindung mit Sauerstoff, und diese kann starke Oxydationswirkungen ausüben. Diese Oxydationswirkung ist gut an Ammoniaklösungen wahrnehmbar, weil hier das Oxydationsprodukt (Stickstoff) deutlich erkennbar auftritt. Bei der Saccharose kann man freilich nicht so leicht die Oxydationsprodukte und ihre chemische Beschaffenheit bestimmen.

Zu den Versuchen wurde ca. 10%ige Rohrzuckerlösung angewandt, die in einem 1 dm langen Rohre $\alpha = + 19{\cdot}1^0$ zeigte. Das Platinschwarz wurde aus Platinchlorid mittels Glukose bereitet, mit Salpetersäure, Kalilauge und Wasser ausgekocht und bei 150° getrocknet. Es wurde dann im Exsikkator über Ätzkali aufbewahrt.

In einen Messkolben für 100 ccm gab ich 50 ccm der Lösung, fügte dann 1 g Schwarz zu und füllte bis zur Marke mit Wasser nach. Es ist dann bei Beginn des Versuches das α der Lösung im Kolben gleich $+ 9{\cdot}55^0$ (das kleine Volumen des Platinschwarzes kann man vernachlässigen). Der Kolben wurde durch einen Korkstöpsel verschlossen und mit langem Steigrohr versehen, um das Abdampfen zu verhindern.

---

[1]) Diese Zeitschr. **47**, 733 (1904).
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **39**, 39.



Das Erhitzen erfolgte in einem Bade von kochendem Wasser. Von Zeit zu Zeit wurde eine Probe herausgenommen und bei 15° polarimetrisch gemessen[1]).

Auf diese Art wurde die Zahlenreihe I. gewonnen. Darauf wurde die Lösung weggegossen. Sie reagierte gegen Kongorot sauer, und zur Neutralisation der 50 ccm wurden 0·4 cm $^1/_{10}$-norm. Kalilauge verbraucht. Das am Boden haftende Platinschwarz wurde dann gründlich mit Wasser ausgekocht; darauf wurden wieder 50 ccm Zuckerlösung zugegeben und mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt. Nachdem dann wieder erhitzt worden war, ergab sich die Zahlenreihe II. Die Flüssigkeit reagierte jetzt neutral. Das Schwarz wurde wieder mit Wasser mehrfach ausgekocht und dann bei 150° getrocknet. Der Kolben wurde dabei mit einem Verschlussrohr, das mit Ätzkali gefüllt war, versehen, damit das Schwarz keine Säure aus der Atmosphäre absorbieren könnte. Auf diese Art behandeltes Platinschwarz wurde wieder mit Zuckerlösung erhitzt, und so gelangte ich zu der Zahlenreihe III. — 50 ccm Flüssigkeit brauchten zum Neutralisieren 0·3 ccm $^1/_{10}$-norm. Kalilauge.

	I.	II.	III.
0 Stdn.	+ 9·55°	+ 9·55°	+ 9·55°
4 „	+ 0·20	+ 9·35	+ 1·30
6 „	— 1·15	+ 9·25	+ 0·20
7 „	— 2·15	—	—
8 „	— 2·65	+ 9·10	— 1·20

Diese Zahlenreihen reden eine deutliche Sprache. In dem ersten Versuche wurde das mit Sauerstoff gesättigte Schwarz angewendet. Es wurde während des Erhitzens von der Saccharose reduziert, wobei diese selbst bis zu sauern Substanzen oxydiert wurde (dabei tritt als sekundäre Wirkung die Hydrolyse ein). Dadurch wurde aber das Schwarz inaktiv, wie die zweite Zahlenreihe zeigt. Die geringe, noch vorhandene Wirksamkeit kann wohl davon stammen, dass das Platinschwarz den etwa in der Flüssigkeit absorbierten Sauerstoff aktiviert. Durch Trocknen

[1]) Diese Methode, die auch von Rayman und Šulc angewandt worden ist, eignet sich (vergl. Kullgren) nicht zur Verfolgung des Inversionsverlaufes, weil da eine Reihe von Fehlerquellen vorhanden ist. In meinem Falle handelte es sich aber nur um einige relativen Zahlen, wozu diese Methode wohl genügt. Übrigens kann man wegen der Heterogenität zu vergleichbaren Werten nur dann gelangen, wenn das Reaktionsrohr in fortwährender Rotation erhalten wird. Ich führte folgenden Versuch aus: In zwei Glasröhren wurde in jede $^1/_2$ g Platinschwarz und 50 ccm Rohrzuckerlösung eingefüllt. Beide wurden zugeschmolzen und in ein Bad von kochendem Wasser gelegt: die eine vertikal, die andere horizontal. Nach drei Stunden wurden sie herausgenommen. Das Drehungsvermögen war bei dem vertikalen Rohr von + 10·1° auf + 3·2° gesunken, bei dem horizontalen bis auf + 2·5°.

an der Luft, d. h. durch Sättigen mit Sauerstoff, wird dieses Platinschwarz wieder aktiv[1]). Die Intensität der Wirksamkeit ist, wie begreiflich, geringer, weil das Schwarz durch die verschiedenen Operationen seine Feinheit und damit auch die Fähigkeit, Sauerstoff zu binden, verliert.

Ich stellte mir auch ein Platinschwarz dar, das mittels Ammoniak des Sauerstoffs beraubt war. Nach sechsstündigem Kochen mit ausgekochter Saccharoselösung sank das Drehungsvermögen nicht merklich.

0 Stdn.	+ 19·7°
6 „	+ 19·6°

Es folgt daraus, dass Platinschwarz auf die Rohrzuckerlösungen vor allem, ja vielleicht nur dank seines Sauerstoffgehalts wirkt, und dass dieser verloren geht, wenn das Schwarz längere Zeit gekocht wird.

Man kann auch zeigen, dass schon in den ersten Minuten der Einwirkung des Platinschwarzes auf den Rohrzucker Stoffe entstehen, die H-Ionen in die Flüssigkeit entsenden. Die gefärbten Indikatoren genügen für so geringe H-Ionkonzentrationen nicht. Anwendbare Indikatoren sind da die elektrische Leitfähigkeit und dann der Einfluss auf die Inversion der Saccharose. Was das erste Kriterium betrifft, so findet man Zahlenmaterial in der erwähnten Arbeit von Rayman und Šulc. Diese Forscher fügten zu einer Rohrzuckerlösung von der Leitfähigkeit $229·6.10^{-6}$ 2 g pulveriges Palladium hinzu, dann kochten sie und stellten in bestimmten Zeitfristen die elektrische Leitfähigkeit fest.

Gekocht mit *Pd*	Elektrischer Widerstand	Differenz für eine Stunde	Leitfähigkeit
0 Stdn.	297·0 Ω	—	$229·6.10^{-6}$
1 „	213·8	— 83·2 Ω	318·9 „
2 „	198·3	— 15·5	343·8 „
3 „	187·7	— 10·6	363·2 „
4 „	171·8	— 15·9	396·8 „

In der ersten Stunde stieg die Leitfähigkeit sprungweise, was auf eine plötzliche Steigerung der $H^{\cdot}$-Konzentration zu deuten scheint.

Was den andern Indikator, die Rohrzuckerinversion, betrifft, so führte ich folgenden Versuch aus: 200 ccm 5 %ige Rohrzuckerlösung wurden mit 2 g aktivem Platinschwarz 15 Minuten lang in einem Bade von kochendem Wasser erhitzt; dann wurde abfiltriert und die klare Lösung weiter erhitzt. Das Rotationsvermögen sank wie folgt:

---

[1]) Diese Erscheinung wurde schon mehrfach wahrgenommen, obwohl manchmal auf andere Weise erklärt. So beobachteten z. B. A. Purgotti und L. Zanichelli (Gazz. chim. ital. **34**, I, 57), dass das Platinschwarz bei der Katalyse des Hydrazins nach einiger Zeit seine Wirksamkeit verliert, und dass es diese wieder durch Trocknen gewinnt.



		K
0 Stdn.	+ 7·2°	—
1 „	+ 4·7	0·00205
1 „ 45′	+ 3·2	0·00208
2 „ 45′	+ 1·8	0·00201
4 „ 45′	— 0·1	0·00196
8 „ 30′	— 1·9	0·00196
16 „	— 2·8	0·00208
20 „	— 2.9	—

Der letzten Polarisation entspricht die ursprüngliche von + 9·2°. Man kann die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Gleichung:

$$\frac{dx}{d\vartheta} = k(a - x)$$

ausdrücken, welche integriert:

$$\ln(a - x_0) - \ln(a - x) = k(\vartheta - \vartheta_0)$$

ergibt, oder in Briggschen Logarithmen:

$$\log(a - x_0) - \log(a - x) = K(\vartheta - \vartheta_0),$$

wo $a = 9·2 + 2·9 = 12·1°$ ist, x_0 die Menge der zur Zeit 0 Stunden zersetzten Saccharose bedeutet: $x_0 = 9·2 - 7·2 = 2°$; ϑ_0, resp. ϑ ist die zugehörige Zeit. Die Berechnung ergibt, dass die oben angeführten Werte für K sehr konstant sind, dass also die Inversion nach einer logarithmischen Kurve verläuft. Damit wäre also die Anwesenheit der H-Ionen bestätigt.

Ein anderes Mal wurde unter denselben Bedingungen mit Schwarz 25 Minuten lang erhitzt, und es wurden nach dem Filtrieren und durch weiteres Erhitzen folgende Zahlen gewonnen:

		K
0 Stde.	+ 6·9°	—
1 „	+ 4·1	0·00249
2 „	+ 2·1	0·00251
4 „	— 0·4	0·00258
8 „	— 2·1	0·00251
15 „	— 2·7	—
18 „	— 2·7	—

Dieser Versuch ergab einen grössern K-Wert, weil infolge längerer Berührung mit Platinschwarz mehr sauere Substanzen gebildet worden sind.

Wenn man jetzt die Ergebnisse Lindets mit den meinigen zusammenfasst, kann man sagen, dass Metalle überhaupt keinen merkbaren katalytischen Einfluss auf die Rohrzuckerinversion ausüben. In den

Fällen, in denen eine solche Wirkung wahrnehmbar ist, scheint sie entweder von den Hydroxyden der Metalle (*Cu*, *Al*, *Sn*, . . .) oder von den Produkten der Zuckeroxydation[1]) (bei den Schwärzen *Pt*, *Pd*, . . .) auszugehen.

---

[1]) Man kann da wohl annehmen, dass zuerst die minimale Menge der hydrolytisch entbundenen Glukose und Fruktose der Oxydation verfällt, und dass erst dann die Oxydationsprodukte weitere Spaltung des Rohrzuckers verursachen, und dessen Komponenten dann wieder zum Teil der Oxydation verfallen.

Technisch-chemisches Laboratorium
der böhmischen technischen Hochschule in Prag.

Über die Spaltung wasserhaltiger Mischkristalle. II.

Von

R. Hollmann.

(Mit 17 Figuren im Text.)

In der vorigen Abhandlung über denselben Gegenstand[1]) wurden die drei wichtigsten Spaltungstypen, die bei vollständiger Mischbarkeit wasserhaltiger Mischkristalle auftreten können, theoretisch hergeleitet und die Möglichkeit derartiger Fälle an einigen Beispielen kurz illustriert.

In der vorliegenden Arbeit soll zunächst auf den Spaltungsvorgang selbst näher eingegangen werden, woran sich die Besprechung von einigen neuen Typen schliesst.

§ 1. Wir beginnen mit der Verteilung der Massen der Salzkomponenten unter die während der Spaltung koexistierenden Phasen: höheres Hydrat, niederes Hydrat und an beiden gesättigte Lösung. Die Dampfphase, als wesentlich aus Wasser bestehend, wird dabei ausser acht gelassen; man kann sich übrigens das System in ein Gefäss von so kleinem Volumen eingeschlossen denken, dass die Möglichkeit der Bildung einer Dampfphase ausgeschlossen ist. Es sei ferner konstanter äusserer Druck und konstante Temperatur vorausgesetzt. Schliesslich bleiben die früher gemachten Annahmen bestehen, dass wir es nur mit zwei Hydratstufen, resp. mit einem Hydrat und wasserfreiem Salz zu tun haben, sowie dass die Massen der Komponenten während der Spaltung konstant bleiben, also kein Wasserverlust durch Verdunsten stattfindet.

Gegeben sei ein g-Molekül eines Mischkristalls, der laut Analyse y g-Moleküle der Komponente B, $1-y$ g-Moleküle vom zweiten Salz A und n Moleküle H_2O enthält. Bezeichnen wir die wasserhaltigen Einzelsalze mit $A.n\,aq$ und $B.n\,aq$ und 1 g-Molekül des Mischkristalls durch das Symbol $(A, B).n\,aq$, so ist:

$$(A, B).n\,aq = (1-y)A.n\,aq + y\,B.n\,aq. \qquad (1)$$

Wird der Mischkristall auf eine solche Temperatur T gebracht, dass die Spaltung in ein niederes Hydrat $(A, B).m\,aq$ und Lösung $(A+B)$

[1]) Diese Zeitschr. **40,** 561 (1902) und hierzu **42,** 597 (1903).

$.\,laq$ eintritt, so stellt sich nach hinreichend langer Zeit das der herrschenden Temperatur entsprechende Gleichgewicht zwischen den drei Phasen her, an welchem letztere bzw. mit den Massen ν, μ und λ beteiligt sein mögen. Demnach sind ν, μ und λ positive Zahlen, deren Summe gleich eins ist:

$$\nu + \mu + \lambda = 1. \tag{2}$$

Aus den ursprünglich vorhandenen y g-Molekülen $B.naq$ seien durch die Spaltung x g-Moleküle $B.maq$ und z g-Moleküle $B.laq$ entstanden, so dass $y-(x+z)$ g-Moleküle B als Hydrat n nachbleiben. Es ist somit, wenn wir das Symbol aq fortlassen und die auf die Hydrate bezüglichen Buchstaben den Symbolen der Komponenten als Indizes beifügen:

$$\left.\begin{array}{c} yB_n = xB_m + zB_l + [y-(x+z)]\,B_n \\ \text{und entsprechend:} \\ (1-y)A_n = x'A_m + z'A_l + [1-y-(x'+z')]\,A_n \end{array}\right\} \tag{3}$$

Hierin ist $y-(x+z)$ die Menge des während der Spaltung als höheres Hydrat anwesenden Salzes B, während $xB_m + zB_l$ oder $(x+z)B_{m+l}$ die Anzahl g-Moleküle der Summe der Spaltungsprodukte — niederes Hydrat + Lösung — des Salzes B ist. Dasselbe gilt für die entsprechenden Koeffizienten in der auf das Salz A bezüglichen Gleichung (3). Die Quotienten:

$$\frac{y-(x+z)}{1-y-(x'+z')} \quad \text{und:} \quad \frac{x+z}{x'+z'} \tag{4}$$

stellen somit das Mengenverhältnis der Komponenten A und B in den Phasen des Systems bei der Temperatur T dar, welches im ursprünglichen Mischkristall $\frac{y}{1-y}$ war.

Um in den Ausdruck (4) die durch Analyse gewonnenen Zahlen direkt einsetzen zu können, müssen x und z, x' und z' in Teilen eines g-Moleküls der Phasen, in denen sie vorkommen, ausgedrückt werden. Es seien in 1 g-Molekül der Phase $(A,B)_n$ a g-Moleküle B und $1-a$ g-Moleküle A gefunden worden, ebenso in $(A,B)_m$ b g-Moleküle B und $(1-b)$ g-Moleküle A, und in $(A+B)_l$ c g-Moleküle B und $(1-c)$ g-Moleküle A, so dass folgende Gleichungen bestehen:

$$\left.\begin{array}{rr} x = \mu b & x' = \mu(1-b) \\ z = \lambda c & z' = \lambda(1-c) \\ y-(x+z) = \nu a & 1-y-(x'+z') = \nu(1-a) \end{array}\right\} \tag{5}$$

Nach Substitution von (5) in (4) geht dieser Ausdruck in folgenden über:

$$\frac{\nu a}{\nu(1-a)} \gtreqless \frac{\mu b + \lambda c}{\mu(1-b) + \lambda(1-c)}, \tag{6}$$

und zwar kann, wie angedeutet, der linke Quotient grösser oder kleiner als der rechte oder aber diesem gleich sein.

Im Ausdruck (6) werden a, b und c durch Analyse gefunden, die Koeffizienten μ, ν und λ sind dagegen vorläufig als Unbekannte zu betrachten. Zu ihrer Berechnung müssen drei unabhängige Gleichungen existieren, welche die Unbekannten miteinander verknüpfen.

Nach (5) können wir gleich schreiben:

$$a\nu + b\mu + c\lambda = y. \tag{7'}$$

Gleichung (2) gibt die zweite Beziehung:

$$\nu + \mu + \lambda = 1. \tag{7''}$$

Schliesslich ist das Verhältnis zwischen μ und λ offenbar von der Löslichkeit der Mischkristalle bei der Temperatur T abhängig, was wir vorläufig ganz allgemein durch die Gleichung:

$$\mu = k\lambda \tag{7'''}$$

zum Ausdruck bringen. Diese drei Gleichungen, nach ν, μ und λ aufgelöst, geben für die Unbekannten folgende Ausdrücke:

$$\left.\begin{aligned} \nu &= \frac{k(y-b)+y-c}{k(a-b)+a-c} \\ \mu &= \frac{k(a-y)}{k(a-b)+a-c} \\ \lambda &= \frac{a-y}{k(a-b)+a-c} \end{aligned}\right\}. \tag{7}$$

Die Konzentration des Systems y, sowie die Konzentrationen der Phasen — a, b und c — sind direkt bestimmbare Grössen; die Bedeutung von k wird weiter unten näher präzisiert werden.

Wir kehren nun zum Ausdruck (6) zurück und untersuchen, wann jedes der drei Zeichen ($=$, $>$ oder $<$) Geltung hat. Dazu schreiben wir ihn noch einmal her, nachdem wir die linke Seite durch ν gekürzt haben. Letzteres kann hier ruhig geschehen, da uns für den Augenblick nicht die absoluten Mengen der Salze A und B, sondern nur deren Verhältnis interessiert:

$$\frac{a}{1-a} \gtreqless \frac{\mu b + \lambda c}{\mu(1-b) + \lambda(1-c)}. \tag{8}$$

1. Dem Zeichen $=$ ist augenscheinlich dann genügt, wenn:

$$\frac{c-a}{a-b} = \frac{\mu}{\lambda} \tag{9}$$

ist. In einem Diagramm, welches das Verhältnis der Salze in den



koexistierenden Phasen und deren Wassergehalt zu Koordinaten hat, sind a, b und c die Abszissen der Punkte, welche die drei Phasen vorstellen; $c - a$ und $a - b$ sind also lineare Abstände, während μ und λ die Massen der Phasen $(A, B)_m$ und $(A, B)_l$ vorstellen. Gleichung (9) und damit auch der Ausdruck (8) mit dem Gleichheitszeichen enthält somit nichts anderes, als das Gleichgewichtsgesetz eines geradlinigen Hebels, und sagt aus, dass die Punkte, welche die Phasen vorstellen (sie mögen mit N, M und L bezeichnet werden), in einer geraden Linie liegen. Nach Gibbs[1]) ist in diesem Fall die entsprechende Temperatur ein Maximum oder Minimum.

2. Man kann sich leicht davon überzeugen, dass der Ausdruck (8) mit dem Zeichen $>$ gleichbedeutend ist mit der Ungleichung:

$$\frac{c - a}{a - b} < \frac{\mu}{\lambda}. \tag{10}$$

3. Umgekehrt hat das Zeichen $<$ in (8) in dem Fall Geltung, wenn:

$$\frac{c - a}{a - b} > \frac{\mu}{\lambda} \tag{11}$$

ist. In diesen beiden Fällen liegen die drei Punkte N, M und L nicht in einer Geraden, sind also Eckpunkte eines Dreiecks.

Die Bedingungen (9) bis (11) können auch nach a aufgelöst werden und nehmen dann nach Einführen von k folgende Gestalt an:

$$a \lesseqgtr \frac{kb + c}{1 + k}. \tag{12}$$

Es erübrigt noch, die Bedeutung von k näher zu präzisieren, um die Resultate der bisherigen Betrachtungen zu eindeutigen Schlüssen benutzen zu können.

Im Falle eines Maximums oder Minimums liegen die Punkte N, M und L in einer Geraden, wie in nebenstehendem Y, K-Diagramm Fig. 1. Auf der Y-Achse ist, wie früher, die Konzentration der wasserfreien Salze aufgetragen, während auf der K-Achse diejenigen Wassermengen in g-Molekülen H_2O abgemessen werden, welche mit 1 g-Molekül der wasserfreien Salze verbunden sind.

Aus der Ähnlichkeit der Dreiecke folgt sofort:

$$\frac{\overline{NL}}{\overline{NM}} = \frac{a - c}{b - a} = \frac{k_l - k_n}{k_n - k_m}.$$

Nach (9) ist dieses Verhältnis gleich $\frac{\mu}{\lambda}$, oder nach (7''') gleich k,

[1]) Thermodynam. Studien; übersetzt von W. Ostwald, S. 151 ff.

p. h.:
$$k = \frac{k_l - k_n}{k_n - k_m}. \tag{13}$$

Da k_n und k_m konstant sind, hängt k wesentlich von k_l oder von der Löslichkeit bei der Temperatur T ab (vgl. Gl. (7''')).

Ist die Temperatur kein Maximum oder Minimum, so sind die Punkte N, M und L Eckpunkte eines Dreiecks, wie z. B. in Fig. 2. Der Punkt S mit den Koordinaten $Y = y$ und $K = k_n$ repräsentiert die Konzentration des Systems. Die Abszisse des Punktes P, welcher die Summe der Spaltungsprodukte vorstellt, ist:

$$p = \frac{\mu b + \lambda c}{\mu + \lambda} = \frac{kb + c}{1 + k} < a. \tag{14}$$

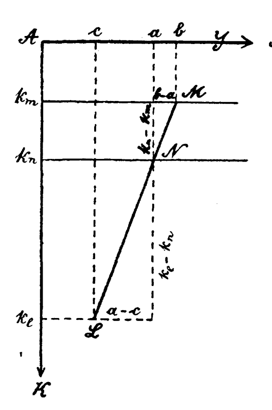


Fig. 1.

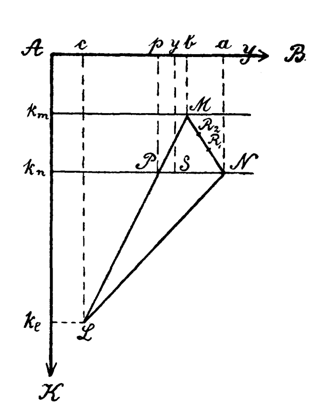


Fig. 2.

Bei steigender Temperatur muss sich das Dreieck von links nach rechts fortbewegen, also mit der Ecke N voran. Da nun a den Gehalt der Mischkristalle des höhern Hydrats am Salz B vorstellt, p denjenigen der Summe der Spaltungsprodukte, und die Spaltungstemperatur eines Mischkristalls um so höher liegt, je weiter der Punkt S nach rechts rückt, so enthält der Ausdruck (14) die frühere Regel, wonach die Mischkristalle des höhern Hydrats im Vergleich zur Summe des koexistierenden niedern Hydrats und der Lösung reicher sind an derjenigen Komponente, durch deren Zusatz die Spaltungstemperatur erhöht wird.

Besitzt ferner die Spaltungskurve (Y, T) ein Maximum, und ist die angenommene Temperatur niedriger als die maximale, so gibt es im Y, K-Diagramm zwei Dreiecke, die nach früherm mit den Ecken N' und N'' zueinander gekehrt sind, wie in Fig. 3.

Es ist:
$$p' = \frac{k'b' + c'}{1 + k'} < a'$$

und: $$p'' = \frac{k''b'' + c''}{1 + k''} > a'',$$

zugleich aber auch:

$$p' < a' < a'' < p''. \tag{15}$$

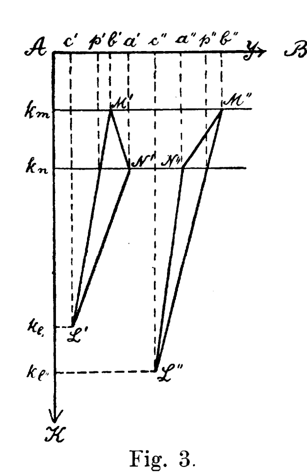


Fig. 3.

Weist die Spaltungskurve dagegen ein Minimum auf, wobei die Temperatur T höher ist als die minimale, so haben die Dreiecke in Fig. 3 die entgegengesetzte Lage, d. h. mit voneinander abgewandten Ecken N' und N'', da sie bei sinkender Temperatur zu einer Geraden zusammenfallen. In diesem Fall ist:

$$a' < p' < p'' < a''. \tag{16}$$

Aus dem Bisherigen können zunächst folgende Schlüsse gezogen werden.

1. Ist durch Spaltung eines wasserhaltigen Mischkristalls von bekannter Zusammensetzung ein System aus drei Phasen entstanden, so genügt die Kenntnis der Salz- und Wasserkonzentrationen der koexistierenden Phasen, um nach Gl. (7) die Massen der Phasen zu berechnen.

2. Die Kenntnis derselben Daten genügt ferner, um nach (14), resp. (12) zu entscheiden, welches Salz zugefügt werden muss, damit die Spaltungstemperatur steigt oder sinkt.

3. Erweist sich dagegen (12) als Gleichung, so ist die betreffende Temperatur ein Maximum oder Minimum.

4. Haben zwei Mischkristalle mit verchiedenem Verhältnis der Salzkomponenten dieselbe Spaltungstemperatur, wobei die kristallisierten Phasen in beiden durch die Spaltung entstandenen Systemen denselben, auch kristallographisch gleichwertigen, Hydratstufen entsprechen, so genügt die Kenntnis der genannten Daten in einem System, sowie die Bauschanalyse des zweiten Systems, um nach (15) und (16) zu entscheiden, ob die betreffende Salzkombination ein Maximum oder ein Minimum der Spaltungskurve (y, T) besitzt.

Bekanntlich pflegen sich die Gleichgewichte in Systemen, in denen gemischte kristallisierte Phasen von veränderlicher Zusammensetzung eine Rolle spielen, ausserordentlich langsam einzustellen. Daher dürfte sich in der experimentellen Praxis kaum jemals der Fall ereignen, dass

die Phasen eines durch Spaltung wasserhaltiger Mischkristalle entstandenen Systems analysiert werden. Selbst in dem Falle, dass ein wirkliches Gleichgewicht zustande gekommen sein sollte, würde sich doch die mechanische Isolierung der kristallisierten Phasen zum Zweck ihrer Analyse als unausführbar erweisen.

Diese Umstände beeinträchtigen jedoch nicht im geringsten die Gültigkeit der Gleichungen (7) und der Kriterien (14) bis (16), da die Konzentrationen im Gleichgewicht befindlicher Phasen von der Vorgeschichte des Systems gänzlich unabhängig sind. Somit kann ein beliebiges System, welches aus den drei in Rede stehenden Phasen zusammengesetzt ist, zur Entscheidung obiger Fragen dienen. Ein solches System kann z. B. durch Kristallisation einer gemischten Lösung entstanden sein.

Bei den orientierenden Kristallisationsversuchen, die gewöhnlich nach dem Retgersschen Verfahren mit neun oder einer beliebig grössern Anzahl von Lösungen mit verschiedenem Verhältnis der Salzkomponenten angestellt werden, findet man leicht eine solche Lösung, in welcher zwei verschiedene Hydrate kristallisieren. Sehr häufig erweist sich jedoch eine mechanische Trennung der kristallisierten Phasen als unmöglich, weil die Kristalle der ungleichwertigen Hydrate in- und aneinanderwachsen, und die einzelnen Kristallindividuen zudem oft zu klein sind, um das mühsame Aussuchen derselben unter dem Mikroskop als lohnend erscheinen zu lassen. Das von Herrn Stortenbeker[1]) angewandte Verfahren, welches darin bestand, dass in zwei getrennten Portionen derselben Lösung nach gelinder Übersättigung die Kristallisation der verschiedenen Hydrate durch Impfen mit einem isomorphen Kristall einzeln ausgelöst wurde, erscheint nicht immer einwandsfrei. Einmal ändert sich das Verhältnis der Salze infolge der Ausscheidung von abweichend zusammengesetzten Kristallen nicht gleichmässig in beiden Lösungen, doch lässt sich der dadurch bedingte Fehler beliebig herabmindern, indem man mit grossen Flüssigkeitsmengen arbeitet und nur sehr wenig auskristallisieren lässt. Dagegen scheint ein zweites Bedenken viel schwerwiegender zu sein. Die zur Kristallisation vorbereiteten Lösungen sind in bezug auf beide Hydrate übersättigt, und es besteht darum a priori keine Sicherheit in betreff des Charakters der durch absichtliches Impfen hervorgerufenen Kristallisation, da die Hände des Experimentators, ja selbst der Staub in der Luft des Arbeitsraums selten ganz keimfrei sind. Es können somit leicht Konglomerate

---

[1]) Diese Zeitschr. **22**, 66 (1897).

statt homogener Mischkristalle zur Analyse gelangen, deren Resultate dann zu irrigen Vorstellungen führen.

Obgleich es in einigen Fällen sehr gut gelingt, die gewünschte Kristallisation rein zu erzielen, lassen doch die von Herrn Marciszewski im hiesigen Laboratorium darüber angestellten Versuche das soeben namhaft gemachte Bedenken in andern Fällen als durchaus begründet erscheinen. In einer Fortsetzung dieser Arbeit wird über die Versuche genaueres mitgeteilt und ein Verfahren beschrieben werden, welches zwar mühsam und zeitraubend ist, dafür aber mit grösstmöglicher Genauigkeit die Konzentrationen der koexistierenden Phasen kennen lehrt. Daneben macht sich jedoch das Bedürfnis nach einem einfachern Verfahren geltend, das wenigstens in qualitativer Hinsicht richtige Resultate verbürgt.

Während man bei der oben erwähnten Arbeitsweise von Herrn W. Stortenbeker das Entstehen von Kristallkonglomeraten zu verhindern sucht, beruht die neue Methode gerade auf der vollständigen Analyse von Konglomeraten. Ist nämlich die Zusammensetzung der Lösung und damit die Lage des Punktes L in Fig. 2 festgestellt, so analysiert man zwei aus derselben Lösung nacheinander entstandene Konglomerate und erhält etwa die Punkte R_1 und R_2 (Fig. 2). Die Schnittpunkte der durch R_1 und R_2 gezogenen Geraden mit den Geraden $K = k_m$ und $K = k_n$ ergeben die Lage der Punkte M und N, deren Abszissen die Konzentrationen der Grenzmischkristalle vorstellen.

Damit diese Methode nicht ihren Zweck verfehlt, ist es durchaus erforderlich, dass die totalen Mengen der ausgeschiedenen Hydrate zu den Analysen verwandt werden, da die Analyse einer mechanisch entnommenen Probe je nach dem zufälligen Vorwalten des einen oder andern Hydrats ganz unzuverlässige Resultate ergeben muss. Wenn man auch an die absolute Genauigkeit dieser auf eine Extrapolation herauslaufenden Methode keine allzuhohen Anforderungen stellen darf, so unterliegt doch die relative Lage des Punktes N (links oder rechts von ML) oder die Richtung des Dreiecks, welche über die Verschiebung desselben mit der Temperatur entscheidet, keinerlei Zweifel.

§ 2. Es soll nun die Verschiebung des Dreiecks mit der Temperatur oder der Verlauf der Spaltung, der früher nur beiläufig abgehandelt wurde, näher untersucht werden. Wir betrachten zu diesem Zweck Fig. 4. Dieselbe enthält in ihrem untern Teil das schon mehrfach benutzte Y, K-Diagramm, während die Ordinate des obern Teils als Temperaturachse benutzt ist. Nach früherm entspricht einer Tem-

peratursteigerung bei der in der Figur gezeichneten Lage des Dreiecks eine Verschiebung desselben von links nach rechts. Wird die im angedeuteten Sinn mit der Temperatur veränderliche Lage der Punkte N, M und L in das Y, T-Diagramm eingetragen, so entstehen die drei ausgezogenen Kurven n, m und l. Anderseits bewegt sich der Punkt, welcher einen Mischkristall von beliebiger Konzentration, etwa $Y = a$, im Y, T-Diagramm vorstellt, bei steigender Temperatur längs der Geraden $Y = a$ nach n hin. In demselben Augenblick, wo das Dreieck MNL mit der Ecke N den Punkt berührt, der im untern Diagramm den Mischkristall repräsentiert ($Y = a$, $K = k_n$), trifft der figurative Punkt im obern Diagramm auf die Kurve n, welche dort das Existenzgebiet der Mischkristalle des Hydrats n nach oben abgrenzt. Die Gesamtkonzentration des nun entstehenden Dreiphasensystems ist wohl noch derjenigen des ursprünglichen Systems gleich, doch sind die Konzentrationen der Phasen des neuen Systems im allgemeinen alle voneinander verschieden. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass bei irgend einer Temperatur Y in je zwei Phasen denselben Wert hat, oder dass mit andern Worten eine Seite des Dreiecks der Ordinatenachse vorübergehend parallel ist.

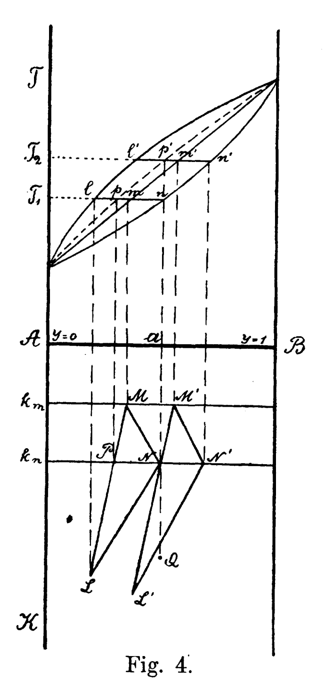


Fig. 4.

Die Massenverteilung der Komponenten unter die drei Phasen kann nach Gleichung (7) in jedem gegebenen Augenblick berechnet werden. Während bei steigender Temperatur die Masse der Phase $(A, B)_n$ beständig abnimmt, wächst ihr relativer Gehalt am Salz B. Das Dreiphasensystem wird so lange bestehen, wie der Punkt sich innerhalb des Dreiecks MNL befindet. Hat letzteres bei der Temperatur T_2 die Lage $M'N'L'$ eingenommen, so ist die Phase $(A, B)_n$ vollständig verschwunden. Ein Blick auf den obern Teil der Figur zeigt uns, dass der dort als beweglich gedachte Punkt sich bei dieser Temperatur auf keiner der drei ausgezogenen Kurven befindet. Wird jedoch, anstatt die aufeinanderfolgenden Lagen der Punkte M und L ins Y, T-Diagramm einzutragen, dieses mit dem Punkt P vorgenommen, so entsteht die gestrichelte zwischen m und l gelegene Kurve p, welche die Gesamtkonzentration der Phasen $(A, B)_m + (A, B)_l$ bei veränderlicher

Temperatur vorstellt. Das Spaltungsintervall $T_2 - T_1$ ist somit gleich dem vertikalen Abstande zwischen den mit nn' und pp' bezeichneten Kurven. Dieses Intervall ist es aber auch, welches, sei es thermometrisch, sei es dilatometrisch oder nach irgend einer andern direkten Methode gemessen wird. Über die Lage der Kurven mm' und ll' kann uns nur die Analyse der Spaltungsprodukte Auskunft geben. Wie man wegen der praktischen Schwierigkeiten einer solchen Analyse im konkreten Fall zu verfahren hat, um dennoch die Konzentrationen der Phasen festzustellen, ist oben bereits auseinandergesetzt worden. Hier sei nur noch darauf hingewiesen, dass die Kurve pp' nach Gleichung (14) berechnet werden kann, wodurch ein Vergleich der direkt bestimmten Punkte dieser Kurve mit den auf anderm Wege erhaltenen Werten für dieselbe ermöglicht ist. Da jedoch die Daten der Löslichkeitsbestimmungen sehr viel mehr Vertrauen verdienen, so werden die direkten Bestimmungen wohl nur mehr einen orientierenden Zweck haben, um etwas über die Temperaturen zu erfahren, bei denen Kristallisationsversuche anzustellen sind.

Bisher wurde angenommen, dass die Wasserkonzentration des Systems gleich k_n ist. Die soeben angestellten Betrachtungen über die direkte Bestimmung der Kurven des Y, T-Diagramms gelten daher auch nur unter dieser Voraussetzung, denn sobald $K \gtrless k_n$ ist, kann keine Grenzkurve nach einer direkten Methode bestimmt werden. Sei Y unverändert gleich a, K jedoch z. B. grösser als k_n, so dass das System etwa durch den Punkt Q vorgestellt wird, so zeigt uns Fig. 4, dass dieses System noch keine Spaltung erlitten hat, wenn sie sich im vorigen schon vollzogen hat. Bei einer andern Neigung des Dreiecks kann die Spaltung des Systems Q schon früher eingetreten sein, als im System mit $K = k_n$. Daraus folgt, dass das Versuchsmaterial, welches zu direkten Bestimmungen benutzt werden soll, notwendig trocken sein, d. h. den dem wasserreichern Hydrat entsprechenden Wassergehalt besitzen muss.

Da unter diesen Umständen das Verhältnis der wasserfreien Salze zur Wassermenge im Phasenkomplex $M + L$ dasselbe ist, wie in dem die Spaltung erleidenden höhern Hydrat, so kann ein wasserhaltiger Mischkristall bedingungsweise als binäres Gemisch aufgefasst werden, obgleich er aus drei Komponenten besteht. Der Vorteil, der sich daraus ergibt, liegt auf der Hand, da wir zur graphischen Darstellung der Konzentrationsverhältnisse nur noch einer einzigen Achse bedürfen, so dass die beiden übrig bleibenden Dimensionen des Raumes etwa zur Darstellung der Temperatur und des Drucks disponibel sind.

§ 3. Werden, wie bisher, bloss zwei Hydrate angenommen, so sind bei vollständiger Mischbarkeit der Salze innerhalb jeder einzelnen Hydratstufe nur die schon früher abgeleiteten drei Typen möglich. Sobald jedoch bei einem der beiden Salze noch ein oder mehrere intermediäre Hydrate existieren, oder die stabilen Hydrate des Salzes A mit denen des Salzes B kristallographisch ungleichwertig sind (wie z. B. die rhombischen, monoklinen und hexagonalen Vitriole mit 7 Mol. H_2O), so erweisen sich die einfachen Spaltungsdiagramme als unzulänglich.

Es sollen nun diejenigen Spaltungstypen abgeleitet werden, welche bei mehr als zwei Hydraten auftreten können. Um die möglichen Kombinationen näher zu präzisieren, handelt es sich, zusammen mit dem frühern, um folgende Fälle:

$$\text{I.} \begin{cases} A_n \rightarrow A_m \\ B_n \rightarrow B_m \end{cases} \qquad \text{III a.} \begin{cases} A_n \rightarrow A_m \\ B_{n'} \rightarrow B_m \end{cases} \qquad \text{b.} \begin{cases} A_n \rightarrow B_{m'} \\ B_n \rightarrow B_m \end{cases}$$

$$\text{II.} \begin{cases} A_n \rightarrow A_m \rightarrow A_o \\ B_n \rightarrow B_o \end{cases} \qquad \text{IV.} \begin{cases} A_n \rightarrow A_m \\ B_o \rightarrow B_p \end{cases}$$

Die Pfeile deuten die Reihenfolge an, in welcher die Hydrate bei steigender Temperatur aus den vorhergehenden unter Spaltung entstehen. Innerhalb eines jeden der aufgeführten Kombinationsschemata sind mehrere Typen möglich, die durch die Richtung der von den Spaltungspunkten der reinen Komponenten ausgehenden Spaltungskurven charakterisiert werden. Da der unter I. aufgeführte Fall bereits erledigt ist, gehen wir weiter unten zu den Kombinationen II.—IV. über.

Aus drei Komponenten kann im allgemeinen ein nonvariantes System aus fünf Phasen aufgebaut werden. Sind die Komponenten, wie im vorliegenden Fall, zwei isomorphe Salze und Wasser, so können in einer gemeinsamen Lösung Mischkristalle von drei ungleichwertigen Hydraten auftreten; als fünfte Phase kommt noch der Dampf bei der Maximaltension hinzu. Da dieser keine merklichen Mengen der Salzkomponenten enthält, findet er bei den folgenden Entwicklungen keine Berücksichtigung, weil es dort wesentlich nur auf die Verteilung der Salze ankommt[1]). Wird die Voraussetzung eines konstanten äussern Druckes beibehalten, können wir nach unserer ausdrücklichen Einschränkung in betreff des Dampfes ein System aus einer Lösung mit drei Arten von Mischkristallen bei konstantem Druck als nonvariantes bezeichnen, ohne

[1]) Vergl. auch das S. 567 in betreff des Dampfes Gesagte.

in Widerspruch mit der Phasenregel zu geraten und zu Missverständnissen Veranlassung zu geben.

§ 4. Typus 4. Wir denken uns ein nonvariantes System, in welchem Mischkristalle der vorstehend unter II. aufgeführten Hydrate: $(A, B)_n$, $(A, B)_m$ und $(A, B)_o$ als feste Phasen auftreten. In einem Y, K-Diagramm werden dieselben in bekannter Weise durch drei Punkte M, N und O, welche bzw. auf den Geraden $K = k_n$, $K = k_m$ und $K = k_o$ liegen, dargestellt, während die gemeinsame Lösung durch einen vierten Punkt L repräsentiert wird. Indem wir die Gibbsschen[1]) allgemeinen Betrachtungen über derartige Gleichgewichte auf den vorliegenden speziellen Fall anwenden, betrachten wir zunächst eine solche gegenseitige Lage der genannten vier Punkte, dass sie durch gerade Linien zu einem Vierseit ohne einspringende Winkel verbunden werden können, wie in Fig. 5, I. Das Viereck $MONL$ ist jedoch nichts anderes, wie die Projektion des innerhalb der Berührungspunkte gelegenen Teiles einer Ebene vierfacher Berührung im räumlichen Diagramm mit den Koordinaten Y, K, ζ[2]) auf die Ebene Y, K. Sie ist ein Teil der abgeleiteten Fläche (Gibbs), welche ausserdem noch abwickelbare Flächen enthält, welche durch Rollen einer Ebene doppelter Berührung an der Primitivfläche (ζ-Fläche der Lösungen) einerseits und je einer Primitivkurve (ζ-Kurve der Mischkristalle) anderseits entstehen. Es sind dieses die früher als m-, resp. n-Fläche bezeichneten umhüllenden Flächen. Die schraffierten Teile von Fig. 5, I und II stellen die Projektionen derselben auf die Ebene Y, K vor, wobei die Richtung der Schraffierung die aufeinanderfolgenden Lagen andeutet, welche die in der Berührungsebene liegende Doppeltangente beim Rollen der Ebene einnimmt. Da wir uns hier auf die Gleichgewichte mit Lösungen beschränken wollen, fallen die abwickelbaren Flächen, welche bloss die Y, ζ-Kurven der Mischkristalle einhüllen ohne die Primitivfläche zu berühren, ausser Betracht. Die

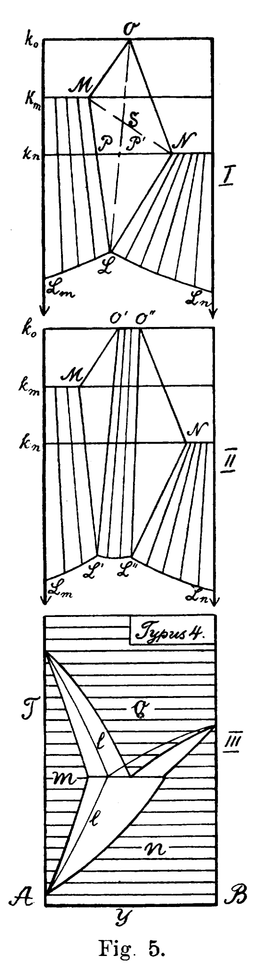


Fig. 5.

[1]) Loc. cit. S. 145—148. [2]) Vergl. Fig 1, S. 562 der Abhandlung I.

Bedeutung eines Punktes in diesem Diagramm ist folgende. Jeder Punkt innerhalb des Vierecks $MONL$ stellt ein nonvariantes System aus den durch die Eckpunkte repräsentierten Phasen vor. Was die Verteilung der Massen unter die koexistierenden Phasen anlangt, so ist dieselbe, da es sich um ein nonvariantes System handelt, im allgemeinen unbestimmt und nur der Bedingung unterworfen, dass der das System vorstellende Punkt mit dem Schwerpunkt der in M, O, N und L gedachten Massen der Einzelphasen zusammenfällt, deren Summe gleich Eins ist.

Ein Punkt auf einer Geraden der Schraffierung stellt je ein System aus den durch die Endpunkte der betreffenden Geraden dargestellten Phasen, d. h. Mischkristalle mit ihrer Lösung, vor, wobei die Verteilung der Massen leicht berechnet werden kann[1]. Andere Punkte kommen hier nicht in Betracht.

Bei der in Rede stehenden Temperatur können somit folgende Systeme sich im stabilen Gleichgewicht befinden:

Mischkristalle $(A, B)_m$ von A_m bis M mit Lösungen von L_m bis L,
" $(A, B)_n$ " N " B_n " " " L " L_n,
" M, N und O mit ihrer gemeinsamen Lösung L.

Um zu erfahren, was bei Veränderung der Temperatur geschieht, müssen wir wissen, ob bei der dadurch bewirkten Umwandlung Wärme verbraucht oder entwickelt wird. Wir betrachten zu diesem Zweck mit Gibbs den Durchschnittspunkt der Diagonalen S, welcher jenachdem ein System aus $M+N$ oder aus $O+L$ vorstellen kann. Da das System $O+L$ aus dem andern, $M+N$ unter Wärmeabsorption entsteht, so erhebt sich bei einer Temperatursteigerung die Diagonale MN über die abgeleitete Fläche, und das System $M+N$ wird dadurch instabil. Infolgedessen tritt eine Trennung des Vierecks längs der Diagonalen OL in zwei Dreiecke ein.

Die veränderte Sachlage wird durch Fig. 5, II zur Anschauung gebracht. Die Fläche der zerstreuten Energie besteht nunmehr aus folgenden Teilen: aus der abwickelbaren Fläche ML_m, dem ebenen Dreieck $MO'L'$, der abwickelbaren Fläche $O'O''L''L'$, dem ebenen Dreieck $O''NL''$ und der abwickelbaren Fläche NL_n. Folgende Gleichgewichte sind bei dieser Temperatur stabil:

---

[1]) Sei der Wassergehalt des Systems beispielsweise $= k_s$, derjenige der Lösung und Mischkristalle, bzw. $= k_e$ und k_m, μ und λ die Massen der Phasen, so ist:

$$\frac{\mu}{\lambda} = \frac{k_e - k_s}{k_s - k_m}.$$

Mischkristalle $(A, B)_m$ von A_m bis M mit Lösungen von L_m bis L',
„ $(A, B)_o$ „ O' „ O'' „ „ „ L' „ L'',
„ $(A, B)_n$ „ N „ B_n „ „ „ L'' „ L_n,
„ M mit Mischkristallen O' und der Lösung L',
„ N „ „ O'' „ „ „ L''.

Bei weiter steigender Temperatur fallen die Dreiecke $MO'L'$ und $NO''L''$ nacheinander mit den Achsen $Y = 0$, resp. $Y = 1$ zusammen, wonach vollständige Mischbarkeit des Hydrats O eintritt.

Aus der Lage der Dreiecke in Fig. 5, II kann schon jetzt eine Minimumtemperatur bei $p =$ konst. für die Gleichgewichte von Mischkristallen $(A, B)_o$ mit ihren Lösungen gefolgert werden, da ja beim Sinken der Temperatur der diese Gleichgewichte vorstellende schraffierte Streifen $O' O'' L' L''$ bei der Temperatur von Fig. 5, I wieder verschwindet. Sinkt die Temperatur unter dieses Minimum, so erhebt sich die Diagonale OL über die abgeleitete Fläche, und es tritt eine Trennung des Vierecks in zwei Dreiecke nach der Diagonalen MN ein. Von den entstandenen zwei Dreiecken stellt nur noch MNL heterogene Gleichgewichte mit einer flüssigen Phase vor, während das Dreieck MON Konglomerate von Mischkristallen $(A, B)_m$, $(A, B)_n$ und $(A, B)_o$ vorstellt.

Das Dreieck MNL (Fig. 5, I) nähert sich bei sinkender Temperatur immer mehr der Achse $Y = 0$, um beim Spaltungspunkt des reinen Salzes A_n mit derselben zusammenzufallen. Unterhalb dieser Temperatur besteht die abgeleitete Fläche nur noch aus der abwickelbaren n-Fläche, d. h. es findet dort vollkommene Mischbarkeit des Hydrats n statt.

Werden die zusammengehörigen Y-Werte der Eckpunkte der Dreiecke mit den zugehörigen Temperaturen zu einem Y, T-Diagramm vereinigt, so entsteht das Bild der Fig. 5, III. Durch horizontale Schraffierung sind die Zustandsgebiete der verschiedenen Hydrate hervorgehoben; zugleich stellen die horizontalen Geraden die bei den entsprechenden Temperaturen realisierbaren Reihen stabiler Mischkristalle vor. Dieselbe Figur zeigt auch in der Tat das vorhin angedeutete Minimum[1]) des Existenzbereiches der Mischkristalle des mit o bezeichneten Hydrats, natürlich im Gleichgewicht mit ihren Lösungen.

Um zu untersuchen, was beim Erwärmen der Mischkristalle des

[1]) Das Wort „Minimum“ ist selbstverständlich nur im Sinn einer niedrigsten Temperatur gebraucht, ohne damit die Vorstellung eines geometrischen Minimums einer kontinuierlichen Kurve mit horizontaler Tangente zu verbinden, von dem hier gar nicht die Rede sein kann, da die im Minimum sich schneidenden Kurven nichts miteinander zu tun haben.



Hydrats n geschieht, müssen zunächst die Bedingungen festgestellt werden, denen die Konzentration des ursprünglichen Systems genügen muss, damit ein nonvariantes System daraus entstehen kann. Hierzu ist es augenscheinlich notwendig und hinreichend, dass die Koordinaten desselben, Y und K, solche Werte besitzen, dass der das System vorstellende Punkt innerhalb des Vierecks $MONL$ (Fig. 5, I) liegt. Da wir jedoch unsere Betrachtungen auf die Spaltungserscheinungen eines bestimmten Hydrats beschränken, so muss $K = k_n$ und $P < Y < N$ sein, d. h. der Punkt muss auf der Geraden PN liegen. Seien a, b und c, bzw. die Konzentrationen der Mischkristalle in den Punkten N, M und O, sowie d diejenige der Lösung L, ferner k_e, k_n, k_m und k_o, bzw. der Wassergehalt der gemeinsamen Lösung und der drei Arten von Mischkristallen; setzen wir noch $\frac{k_e - k_n}{k_n - k_m} = k$ und $\frac{k_e - k_n}{k_n - k_o} = k'$, so ist die Abszisse des Punktes P gleich $\frac{kb + d}{1 + k}$, diejenige des Punktes P' gleich $\frac{k'c + d}{1 + k'}$, und die Abszisse von N ist gleich a.

1. Damit ein nonvariantes System zustande kommt, muss die Salzkonzentration des Systems y folgenden Bedingungen genügen:

$$\frac{kb + d}{1 + k} < y < a.$$

a. Ist:

$$y = \frac{k'c + d}{1 + k'},$$

so geht das System, nachdem es eine Spaltung in drei Phasen erlitten und bei der Temperatur T aus vier Phasen bestanden hat, glatt in ein Zweiphasensystem von Mischkristallen $(A, B)_o$ mit ihrer Lösung über.

b. Wenn:

$$\frac{kb + d}{1 + k} < y < \frac{k'c + d}{1 + k'}$$

ist, so bleibt nach dem Vierphasensystem ein solches aus den Mischkristallen $(A, B)_m$ und $(A, B)_o$ mit ihrer Lösung nach.

c. Ist schliesslich:

$$\frac{k'c + d}{1 + k'} < y < a,$$

so geht das nonvariante System bei erhöhter Temperatur in ein solches aus $(A, B)_n$ und $(A, B)_o$ mit ihrer Lösung über.

Bei jeder andern Konzentration des ursprünglichen homogenen Systems erleidet dasselbe eine Spaltung nach § 2, und zwar tritt erst eine Spaltung in $(A, B)_m$ und Lösung ein, wenn:

2.

$$o < y < \frac{kb + d}{1 + k}.$$

ist, und später, nachdem das Hydrat n vollständig verschwunden ist, bei einer höhern Temperatur eine zweite Spaltung von $(A, B)_m$ in $(A, B)_o$ und Lösung.

3. Ist endlich: $$a < y < 1,$$
so erleidet der Mischkristall nur eine Spaltung in $(A, B)_o$ und Lösung.

Um das Diagramm (Fig. 5, III) durch die im § 2 besprochene Kombinationskurve nicht unübersichtlich zu machen, ist dieselbe in der Figur nicht berücksichtigt worden. Es wird nur daran erinnert, dass dieselbe zwischen den Kurven m und l, bzw. o und l liegt. Ausserdem ist noch zu bemerken, dass in dem unter 2. aufgeführten Fall die zweite Spaltung nicht dann eintritt, wenn der figurative Punkt im Y, T-Diagramm die m-Kurve oberhalb der Temperatur des nonvarianten Systems trifft, da der Wassergehalt des Systems nicht dem nunmehr höchsten anwesenden Hydrat m entspricht (vgl. Seite 576), worauf bei der Bestimmung der Lage der Kurve m nach der dilatometrischen oder thermometrischen Methode wohl zu achten ist.

§ 5. Das soeben besprochene Spaltungsdiagramm ist nicht das einzige, welches bei der Seite 577 unter II. aufgeführten Kombination von drei Hydraten möglich ist. Vielmehr entstehen dadurch, dass die Anordnung der Eckpunkte des Vierecks $MONL$ sich von der in Fig. 5, I gezeichneten unterscheidet, dass ferner die Punkte N oder M innerhalb des durch die drei andern Punkte bestimmten Dreiecks liegen, noch drei weitere typische Fälle.

Typus 5. Am einfachsten gestalten sich die Verhältnisse, wenn der Punkt N innerhalb des Dreiecks MOL liegt, wie in Fig. 6, I. Dieser Punkt kann nun einerseits nur die Phase N vorstellen, oder den Komplex $M + O + L$. Da die Reaktion:
$$N \rightleftarrows M + O + L$$
von links nach rechts unter Wärmeabsorption verläuft, erhebt sich im räumlichen Diagramm die Primitivkurve $f(\zeta_n, Y) = 0$ bei einer Temperatursteigerung vollständig über die Ebene vierfacher Berührung, und hört damit auf, stabile Phasen vorzustellen. Das entstandene Bild unterscheidet sich von dem der Fig. 6, I nur durch das Fehlen des Punktes N. Bei fortgesetzter Temperatursteigerung rückt das Dreieck MOL nach links, bis es beim Spaltungspunkt von A_m mit der Achse $Y = 0$ zusammenfällt.

Beim Sinken der Temperatur unter diejenige, für welche Fig. 6, I gezeichnet ist, tritt dagegen die ζ_n-Kurve durch die Berührungsebene hindurch und würde von derselben nunmehr in den Punkten N' und N''

durchschnitten werden. Eine Ebene vierfacher Berührung ist jetzt nicht mehr möglich, vielmehr besteht die abgeleitete Fläche aus drei ebenen Dreiecken, die in drei gegeneinander geneigten Ebenen liegen; die Projektionen der ebenfalls zur abgeleiteten Fläche gehörenden abwickelbaren Flächen sind in bekannter Weise durch Schraffierung in Fig. 6, II hervorgehoben.

Die Lage der Dreiecke $MN'L'$ und $ON''L''$ weist auf ein Maximum der Mischkristalle des höchsten Hydrats n hin.

Bei sinkender Temperatur wird der Streifen $N'N''L''L'$ immer breiter und nimmt schliesslich die ganze Breite des Diagramms ein, nachdem die Dreiecke $N'ML'$ und $N''OL''$ nacheinander mit den Achsen $Y = 0$ und $Y = 1$ zusammengefallen sind. Da das gestrichelte Dreieck in Fig. 6, II ein im Gleichgewicht befindliches Kristallkonglomerat ohne Lösung vorstellt, kommt es hier nicht weiter in Betracht.

Das Y,T-Diagramm (Fig. 6, III) zeigt das für diesen Typus charakteristische Maximum[1]) der Mischkristalle $(A,B)_n$.

Die bei den verschiedenen Temperaturen stabilen Gleichgewichte mit Lösungen, sowie die Bedingungen, denen die Konzentration des ursprünglichen Systems genügen muss, damit daraus ein nonvariantes System entstehen kann, sind analog dem vorigen Typus aus den Diagrammen abzuleiten. Hier ist jedoch ein Fall besonders hervorzuheben, nämlich der, dass die Kristalle die dem Punkt N entsprechende Konzentration haben. Es tritt dann bei der Temperatur des nonvarianten Systems direkter Zerfall einer Phase in drei andere ein.

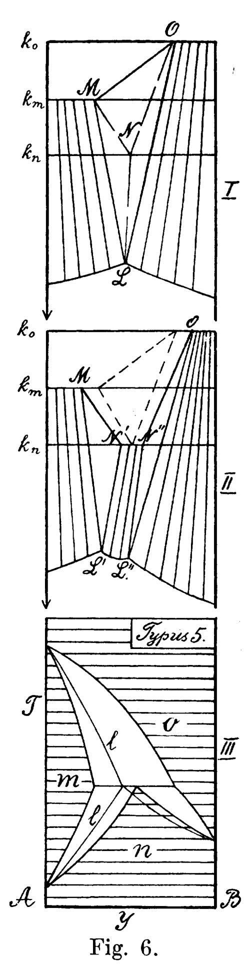


Fig. 6.

§ 6. Wir wenden uns nun zu den noch übrigbleibenden Fällen, die aus einer andern Anordnung der Punkte in der Ebene vierfacher Berührung abgeleitet werden können.

Lassen sich die Punkte im Y,K-Diagramm zu einem Vierseit ohne einspringende Winkel verbinden, so kann dieses noch in der Weise ge-

[1]) Vergl. Anmerkg. auf S. 580.

schehen, wie es Fig. 7, I veranschaulicht. Der Punkt S kann nun wieder die Systeme $N + O$ oder $M + L$ vorstellen. Während in beiden vorhergehenden Fällen nur je ein Y, T-Diagramm entstehen konnte, lassen sich hier je nach dem Vorzeichen der Reaktionswärme zwei neue Typen ableiten.

Typus 6. Es soll zunächst angenommen werden, dass die Reaktion:

$$N + O \rightarrow M + L$$

unter Wärmeabsorption verläuft. Bei erhöhter Temperatur verschwindet somit die Diagonale NO unter gleichzeitiger Trennung des Vierecks längs der Diagonalen ML in zwei Dreiecke, wie in Fig. 7, II. Beide Dreiecke, $NM'L'$ und $OM''L''$, bewegen sich nach links und gelangen bei höherer Temperatur nacheinander zum Verschwinden, wonach vollständige Mischbarkeit des Hydrats O eintritt.

Beim Sinken der Temperatur unter diejenige, für welche Fig. 7, I gilt, verschwindet die Diagonale ML, und das Dreieck NOL fällt bei genügend tiefer Temperatur mit der Achse $Y = 1$ zusammen.

Das entsprechende Y, T-Diagramm (Fig. 7, III) zeigt ein Minimum des mittlern Hydrats m.

Typus 7. Wird dagegen bei der Reaktion:

$$N + O \rightarrow M + L$$

Wärme frei, so tritt bei steigender Temperatur eine Trennung des Vierecks längs der Diagonalen NO ein, und die beim vorigen Typus einer höhern Temperatur entsprechende Fig. 7, II gibt nun die Verhältnisse bei sinkender Temperatur wieder, wodurch ein Y, T-Diagramm, wie Fig. 8, III, mit einem Maximum des Hydrats m entsteht.

Ein Y, K-Diagramm, wie Fig. 8, I, führt genau zu denselben Resultaten. Angenommen, dass die Reaktion:

$$M \rightarrow O + N + L$$

Wärme verbraucht, so verschwindet bei steigender Temperatur der Punkt M, und das Dreieck NOL verschiebt sich nach rechts bis zur Achse $Y = 1$. Bei sinkender Temperatur entstehen dagegen durch Hindurchtreten der ζ_m-Kurve durch die Ebene vierfacher Berührung die Fig. 8, II gezeichneten Dreiecke $OM'L'$ und $M''NL''$, die nacheinander mit der Achse $Y = 0$ zusammenfallen. Augenscheinlich entsteht dadurch das Y, T-Diagramm Fig. 8, III, und bei umgekehrtem Vorzeichen der Reaktionswärme der Typus 6.

§ 7. Dass zwei auf den ersten Blick so verschiedene Diagramme, wie Figg. 7, I und 8, I, doch zum nämlichen Endresultat führen, wird sofort klar, wenn man überlegt, dass alle bisher besprochenen Typen

aus einem einzigen Y, K-Diagramm sukzessive abgeleitet werden können, in welchem alle vier Punkte in einer Geraden liegen, wie in nebenstehender Fig. 9, I. Lässt man nun nacheinander je einen der vier Punkte aus der Geraden, welche die drei andern verbindet, heraustreten, so entsteht, wenn dieses mit dem Punkt O geschieht, Fig. 9, II. Je nach der gegenseitigen Verschiebung, welche die Primitivkurven ζ_n, ζ_m und ζ_o bei veränderter Temperatur erleiden, können bei Berücksichtigung des Vorzeichens der Reaktionswärme aus dieser Figur die Typen 5, 6 und 7 abgeleitet werden.

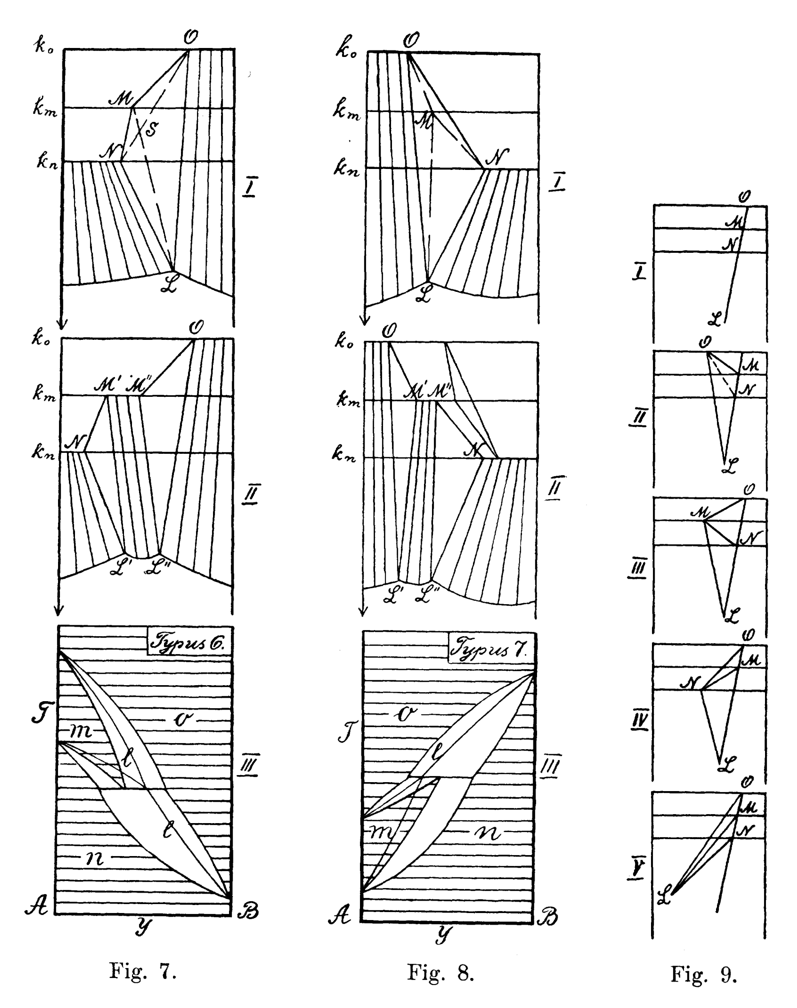


Fig. 7. Fig. 8. Fig. 9.

Verlässt M die Gerade LNO, wie in Fig. 9, III, so lassen sich die Typen 4 und 5 herleiten.

Liegt N ausserhalb der Geraden OML, so können aus Fig. 9, IV die Typen 4, 6 und 7 erhalten werden.

Schliesslich führt die von der Geraden NO abweichende Lage von L (Fig. 9, V) zweimal zu den Typen 6 und 7.

Um den Vergleich mit den Figg. 5, Iff. zu erleichtern, braucht man nur noch den mittlern Punkt (N in II und III, M in IV und V) ins Dreieck zu verlegen oder aus demselben heraustreten zu lassen.

Trotz dieser einheitlichen Herleitung und der allen Fällen gemeinsamen Kombination von drei Hydraten sind sie dennoch als verschiedene Typen hingestellt worden, da sie recht charakteristische Merkmale besitzen, durch welche sich jeder Typus von allen andern unterscheidet. So weist Typus 4 ein Minimum von o auf, Typus 5 ein Maximum von n, und die Typen 6 und 7 ein Minimum, bzw. ein Maximum des mittlern Hydrats m.

§ 8. Eine Gruppe von vier weitern Spaltungstypen entsteht dadurch, dass die Seite 577 unter IIIa. und b. genannten Hydrate als feste Phasen des nonvarianten Systems auftreten.

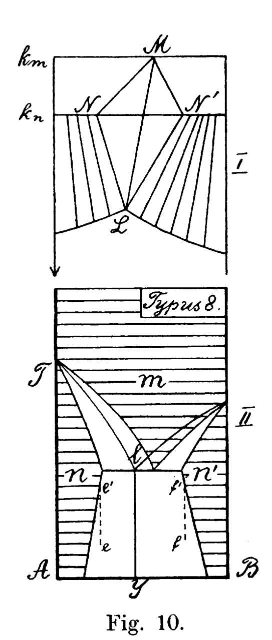


Fig. 10.

Typus 8. Im Y,K-Diagramm Fig. 10, I ist eine solche Lage der Punkte, welche die Phasen des nonvarianten Systems: $(A, B)_n$, $(A, B)_{n'}$, $(A, B)_m$ und $(A, B)_l$ vorstellen, angenommen, dass sie als Eckpunkte eines Vierseits ohne einspringende Winkel $MNN'L$ erscheinen. Bei erhöhter Temperatur tritt wieder eine Trennung längs der Diagonalen ML in zwei Dreiecke ein, woraus wiederum auf ein Minimum der stabilen Gleichgewichte von m-Kristallen mit ihren Lösungen geschlossen werden kann. Bei fortgesetzter Temperatursteigerung nähern sich die Dreiecke den Ordinatenachsen, und wenn beide Dreiecke nacheinander zum Verschwinden gelangt sind, ist vollständige Mischbarkeit des Hydrats m eingetreten.

Anderseits verschwindet beim Sinken der Temperatur unter diejenige der Fig. 10, I die Diagonale ML, und die Dreiecke NMN' und NLN' liegen nun nicht mehr in einer Ebene. Wenn N und N' die höchsten überhaupt möglichen Hydrate sind, so rücken die Ecken des Dreiecks NLN' bei fortgesetzter Temperaturerniedrigung wahrscheinlich immer mehr auseinander, bis durch das Auftreten von

Eis als dritte feste Phase das zweite nonvariante System aus den Komponenten A, B und H_2O realisiert ist.

Fig. 10, II stellt das Y,T-Diagramm dieses Typus vor und zeigt das oben angedeutete Minimum der Gleichgewichte von Mischkristallen des Hydrats m mit ihren Lösungen, sowie die bei sinkender Temperatur zunehmende Entmischung von n und n'.

Die beim Erwärmen von Mischkristallen der höchsten Hydrate auftretenden Erscheinungen unterscheiden sich insofern von denen der Typen 4—7, als sie, für sich allein erwärmt, niemals in ein nonvariantes System übergehen. Damit diese Reaktion dennoch stattfinden kann, muss das ursprüngliche System mindestens ein Konglomerat von n- und n'-Kristallen sein.

Wir beschränken unsere Betrachtungen wiederum auf die Spaltungserscheinungen von Systemen, deren Wassergehalt einem bestimmten Hydrat entspricht.

Bezeichnen wir mit a, a', b und c bzw. die Salzkonzentrationen der Mischkristalle und der Lösung in den Punkten N, N', M und L (Fig. 10, I) und mit k_n, k_m und k_l den Wassergehalt derselben, so sind folgende drei Fälle gesondert zu betrachten.

1. Damit bei der Spaltung das nonvariante System entsteht, muss:

$$a < y < a'$$

sein, wo y die Konzentration des Systems vorstellt.

a. Ist:
$$y = \frac{kb + c}{1 + k},$$

wo $k = \dfrac{k_l - k_n}{k_n - k_m}$ ist, so bleibt nach der Spaltung ein System aus M und L nach.

b. Wenn:
$$a < y < \frac{kb + c}{1 + k}$$

ist, so hinterbleibt ein System aus N, M und L.

c. Ist dagegen:
$$\frac{kb + c}{1 + k} < y < a',$$

so geht das nonvariante System in ein solches aus N', M und L über.

Bei folgenden Konzentrationsbedingungen kommt es überhaupt nicht zum nonvarianten System:

2. $$a > y > 0 \quad \text{und:}$$

3. $$a' < y < 1.$$

In diesen beiden Fällen wird eine einfache Spaltung in $(A, B)_m$ und Lösung beobachtet.

Es kann jedoch auch der Fall eintreten, dass bei Erfüllung der Bedingungen 2. und 3. das ursprüngliche System aus einem Konglomerat von n- und n'-Kristallen besteht, wie z. B. in den Punkten e und f (Fig. 10, II). Beim Erwärmen eines Konglomerats ist jedoch schon vor der Spaltung, und zwar in den Punkten e' und f', eine der beiden Umwandlungen: $n \rightarrow n'$ oder $n' \rightarrow n$ vollständig vor sich gegangen. Das Zustandekommen dieser Erscheinung hängt jedoch davon ab, ob die vom nonvarianten System abwärts gehenden Grenzlinien senkrecht oder, wie gezeichnet, schräg zu den Achsen verlaufen.

Wegen der grossen Trägheit, mit welcher gemischte kristallinische Phasen von variabler Zusammensetzung ihre Konzentration einer veränderten Gleichgewichtstemperatur anzupassen pflegen, werden die oben skizzierten Umwandlungen beim einfachen Erwärmen der Mischkristalle nicht beobachtet werden können. Da wir es jedoch mit Gleichgewichtszuständen zu tun haben, ist es ganz gleichgültig, auf welchem Wege die neue Gleichgewichtslage erreicht wird. Im vorliegenden Falle kann z. B. die Aufgabe folgendermassen gelöst werden:

Aufgabe. Gegeben sei in Summa 1 g-Molekül bei der Temperatur T_1 koexistierender Mischkristalle $(A, B)_n$ und $(A, B)_{n'}$ mit den Konzentrationen a_1, bzw. a_1', und es soll die der Temperatur $T_2 > T_1$ entsprechende Gleichgewichtslage erreicht werden.

Lösung. Die Mischkristalle werden mit einer hinreichend grossen Menge einer Lösung bei der Temperatur T_2 zusammengebracht, deren Salz- und Wasserkonzentrationen b_2 und k_{l_2} genau der gemeinsamen Lösung der bei der Temperatur T_2 koexistierenden n- und n'-Kristalle entsprechen. Durch Erwärmen des ganzen Systems auf eine beliebig hohe Temperatur werden die ursprünglichen Mischkristalle vollständig gelöst[1]), und nachdem die Lösung auf T_2 abgekühlt ist, kristallisiert genau 1 g-Molekül der Mischkristalle $(A, B)_n$ und $(A, B)_{n'}$ aus, deren Konzentrationen a_2 und a_2' der neuen Gleichgewichtstemperatur entsprechen, worauf die Kristalle von der Lösung mechanisch isoliert werden. Da die Lösung wieder zu ihrem ursprünglichen Zustande zurückgekehrt ist, entspricht die Differenz der dem System während des ganzen Prozesses mitgeteilten und entzogenen Wärmemengen der zur Erreichung der neuen Gleichgewichtslage zwischen den Mischkristallen denselben zugeführten Wärme, welche teils zur Erhöhung der Temperatur, teils zur Umwandlung $n \rightleftarrows n'$ verbraucht worden ist.

---

[1]) Die Menge der Lösung ist so gross gedacht, dass die Konzentration derselben durch Auflösen der Mischkristalle nicht merklich geändert wird.

§ 9. Typus 9. Liegt der Punkt N' (Fig. 11, I) innerhalb des Dreiecks MNL, so ist das Verschwinden der Phase N' bei Temperaturerhöhung ganz analog dem Verschwinden des Punktes N in Fig. 6, I. Nachdem bei sinkender Temperatur das Dreieck $MN'L$ mit der Achse $Y=1$ zusammengefallen ist, bleibt nur noch ein Dreieck, nämlich $NN'L$ erhalten, in welchem die Ecken N und N' weiter auseinander rücken.

Die Zustandsfelder der Mischkristalle der verschiedenen Hydrate sind in Fig. 11, II im Y, T-Diagramm durch horizontale Schraffierung gekennzeichnet. Für diesen Typus ist ein spitzes Maximum der n'-Kristalle und vollständige Mischbarkeit des niedern Hydrats m bei höhern Temperaturen charakteristisch.

§ 10. Sind die festen Phasen des nonvarianten Systems die S. 577 unter III, b genannten Hydrate $(A,B)_m$, $(A,B)_{m'}$ und $(A,B)_n$, wo $m = m' < n$ ist, so können die denselben in einem Y, K-Diagramm entsprechenden Punkte wiederum so gelegen sein, dass sie Eckpunkte eines Vierecks bilden (Fig. 12, I); anderseits kann der Punkt N innerhalb des Dreiecks $MM'L$ liegen (Fig. 13, I).

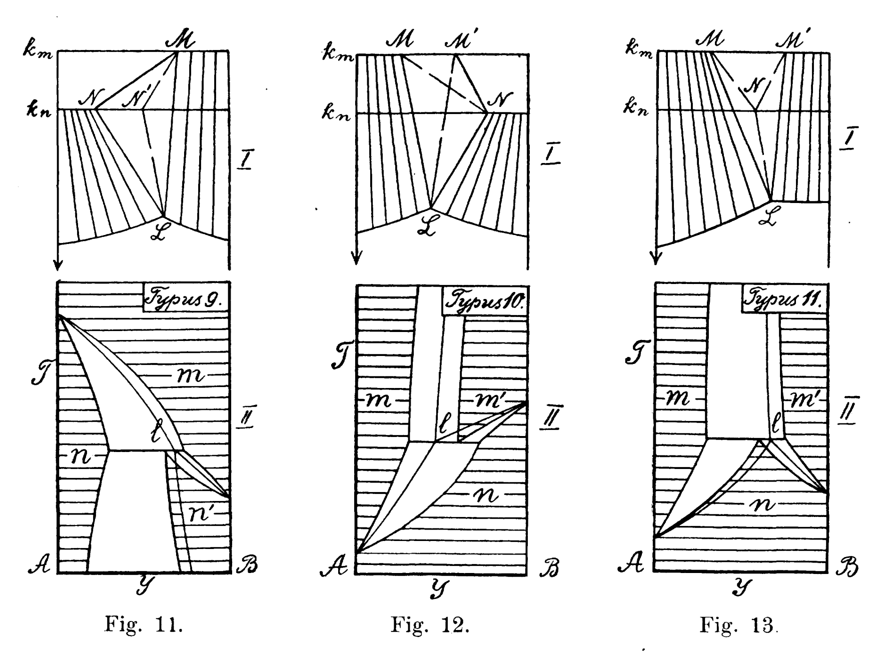


Fig. 11. Fig. 12. Fig. 13.

Typus 10. Bei steigender Temperatur verschwindet die Diagonale NM (siehe Fig. 12, I), und das Viereck zerfällt in zwei Dreiecke, von denen das eine, $NM'L$, bei genügend hoher Temperatur mit der Achse $Y=1$ zusammenfällt, während das andere erhalten bleibt. Bei sinken-

der Temperatur tritt eine Trennung des Vierecks längs der Diagonalen NM unter Verschwinden von $M'L$ ein, und das Dreieck NML, das einzige, welches noch Gleichgewichte mit Lösungen vorstellt, fällt bei einer tiefern Temperatur mit der Achse $Y=0$ zusammen, worauf vollständige Mischbarkeit des Hydrats n eintritt.

Das diesem Typus entsprechende Y, T-Diagramm (Fig. 12, II) zeigt ein spitzes Minimum des Hydrats m', sowie vollständige Mischbarkeit von n bei niedrigen Temperaturen.

Typus 11. Das Verschwinden des Punktes N in Fig. 13, I bei einer Erhöhung der Temperatur über diejenige des nonvarianten Systems ist ganz analog den Typen 5, 7 und 9. Der Unterschied von den genannten Fällen besteht darin, dass das Dreieck $MM'L$ bei steigender Temperatur erhalten bleibt. Eine Temperaturerniedrigung unter diejenige der Fig. 13, I bewirkt ein Zerfallen des Dreiecks in drei Dreiecke; zwei von ihnen stellen Gleichgewichte mit Lösungen vor und fallen, analog dem Typus 5, nacheinander mit den Achsen $Y=0$ und $Y=1$ zusammen.

Das Y, T-Diagramm (Fig. 13, II) zeigt ein spitzes Maximum der Kristalle des Hydrats n, sowie das allen Typen dieser Gruppe gemeinsame charakteristische Merkmal: vollständige Mischbarkeit bloss eines Hydrats.

§ 11. Typus 12—15. Die noch übrigbleibenden Typen, welche die S. 577 unter IV aufgeführte Kombination von vier ungleichwertigen Hydraten: A_n, A_m, B_o, B_p voraussehen lässt, seien in ihren Y, T-Diagrammen kurz vorgeführt. Über die Entstehung derselben kann man sich auf Grund der bisherigen Betrachtungen unschwer Rechenschaft ablegen.

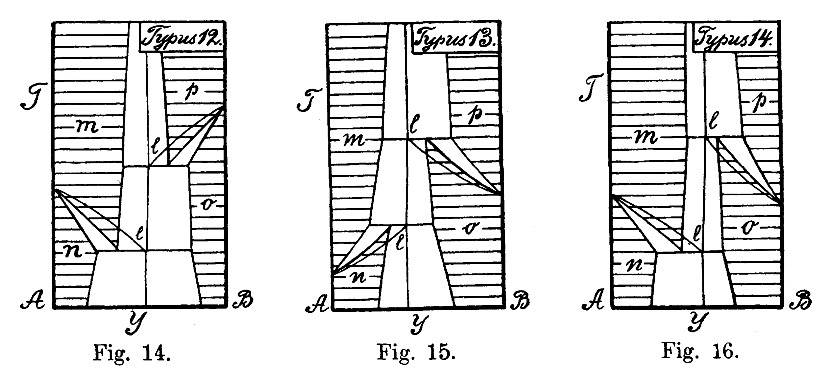


Fig. 14. Fig. 15. Fig. 16.

Für alle vier Typen dieser Gruppe ist das Vorkommen von je zwei nonvarianten Systemen charakteristisch. Voneinander unterschei-

den sie sich durch die Richtung der von den Spaltungspunkten der reinen Komponenten ausgehenden Gleichgewichtskurven. So zeigt Typus 12 zwei sinkende Kurventriaden, während die Spaltungstemperaturen beider Komponenten bei Typus 13 durch isomorphe Beimischungen erhöht werden. Bei den Typen 14 und 15 ist dagegen eine Kurventriade steigend, die andere fallend, und zwar führen in einem Fall die sinkenden, im andern Fall die steigenden Kurven zu dem bei niedrigerer Temperatur gelegenen nonvarianten System.

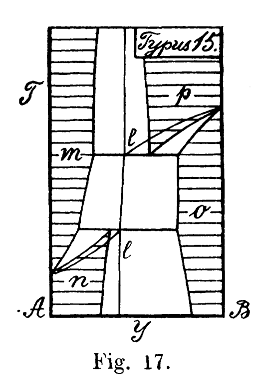


Fig. 17.

§ 12. Die zu obigen Ableitungen benutzte Gruppierung von Hydraten (S. 577) scheint wohl geeignet zu sein, als Grundlage einer Klassifikation der isomorphen Salzhydratpaare überhaupt zu dienen. Solange man auf die Veränderlichkeit der Konzentration der Grenzmischkristalle mit der Temperatur kein Gewicht legte oder doch nur in beschränktem Masse seine Aufmerksamkeit darauf richtete, genügte die von Stortenbeker[1]) vorgeschlagene Klassifikation vollkommen, um die bekannten Fälle auseinander zu halten, und zwar unterscheidet er folgende Fälle:

A. Zwei Arten von Mischkristallen.

B. Drei Arten von Mischkristallen.

Bei oberflächlicher Betrachtung könnte es scheinen, als ob sich diese Klassifikation mit der vorgeschlagenen deckt, doch ist leicht einzusehen, dass dieses nicht der Fall ist. Es genügt ein Blick auf die Y, T-Diagramme der Typen 4—15, um zu erkennen, dass in allen diesen Fällen, je nach der Temperatur, sowohl zwei, als auch drei, ja mitunter sogar vier Arten von Mischkristallen erhalten werden können, und doch unterscheiden sich diese Fälle voneinander recht wesentlich. Die Anzahl der verschiedenen Arten von Mischkristallen dient auch jetzt als Klassifikationsmerkmal, nur mit dem Unterschiede, dass sie als maximale Zahl der in einem grössern Temperaturgebiet überhaupt möglichen Arten von stabilen Mischkristallen aufzufassen ist; bei drei Arten von Mischkristallen kommt es ausserdem noch darauf an, wieviel Hydrate bei den reinen Komponenten vorkommen. Sind die Hydrate der Komponenten bekannt, so ist die betreffende Kombination in einer der S. 577 genannten Gruppen leicht unterzubringen. Von diesem Gesichtspunkt aus erhalten wir folgende

[1]) Diese Zeitschr. **17**, 643 (1895).

Übersicht[1]).

I. Gruppe. (3 Typen.)

Beide Komponenten bilden die nämlichen Hydrate; bei geeigneter Wahl der Kristallisationstemperatur können daher lückenlose Mischungsreihen des einen, bzw. des andern Hydrats dargestellt werden[2]).

Typus 1. Die Spaltungskurve besitzt weder ein Minimum, noch ein Maximum.

Typus 2. Die Spaltungskurve weist ein Maximum auf.

Typus 3. Die Spaltungskurve hat ein Minimum.

II. Gruppe. (4 Typen.)

Beide Komponenten bilden zwei gleichwertige Hydrate, die sich bei entsprechenden Temperaturen lückenlos mischen; bei einer Komponente tritt jedoch ausserdem noch ein intermediäres Hydrat auf. Mischkristalle dieses Hydrats sind nur in beschränktem Masse möglich.

Typus 4. Das Existenzgebiet der Mischkristalle des niedrigsten Hydrats schliesst mit einem Minimum[3]) ab.

Typus 5. Das Stabilitätsgebiet des wasserreichsten Hydrats besitzt ein Maximum.

Typus 6. Das Existenzgebiet der Mischkristalle des intermediären Hydrats zeigt ein Minimum.

Typus 7. Die Stabilitätsgrenzen des mittlern Hydrats haben ein Maximum.

---

[1]) Es ist dem Leser wohl kaum entgangen, dass die Bilder der obigen Spaltungstypen den von Roozeboom für binäre wasserfreie Mischkristalle abgeleiteten Schmelztypen (Diese Zeitschr. **30**, 385. 1899) zum Teil analog sind. Liest man in der folgenden Übersicht „polymorphe Modifikation“ statt „Hydrat“, so umfasst dieselbe nicht nur die wasserhaltigen, sondern auch die wasserfreien Mischkristalle, sofern man sich auch diese aus wässerigen Lösungen entstanden denkt.

[2]) Ich nehme hier die Gelegenheit zu einer Erklärung wahr, die ich Herrn Stortenbeker schuldig zu sein glaube. Im I. Teil dieser Arbeit (loc. cit. S. 576) habe ich eine angeblich präzisere Formulierung eines Satzes von Herrn Stortenbeker, Lücken in den Mischungsreihen betreffend, vorgeschlagen. Dieses war insofern ein Irrtum, als die Lücken zwischen Mischkristallen verschiedener Hydrate, deren Existenz ich betont habe, nichts mit den Lücken zu tun haben, die Herr Stortenbeker im Auge gehabt hatte. Er bestreitet nur das Vorkommen von Lücken in den Mischungsreihen vollkommen isomorpher, also nicht isodimorpher Kombinationen (Diese Zeitschr. **43**, 629. 1903), welche Ansicht ich mit Herrn Stortenbeker durchaus teile.

[3]) Siehe Anmerkg. auf S. 580.

III. Gruppe. (4 Typen.)

Die Komponenten besitzen nur ein gemeinsames Hydrat, welches vollkommene Mischbarkeit zeigt; die andern vorkommenden Hydrate sind ungleichwertig.

Typus 8. Das Existenzgebiet der Mischkristalle des bei höherer Temperatur vollkommen mischbaren Hydrats schliesst mit einem Minimum ab.

Typus 9. Vollkommene Mischbarkeit bei höherer Temperatur; die Grenzen des Existenzgebietes eines der bei niederer Temperatur stabilen Hydrate haben ein Maximum.

Typus 10. Vollkommene Mischbarkeit bei niedriger Temperatur. Das Existenzgebiet der Mischkristalle eines der bei höherer Temperatur stabilen Hydrate schliesst mit einem Minimum ab.

Typus 11. Die Stabilitätsgrenzen der Mischkristalle des bei niedriger Temperatur vollkommen mischbaren Hydrats weisen ein Maximum auf.

IV. Gruppe. (4 Typen.)

Sämtliche stabilen Hydrate der Komponenten sind einander ungleichwertig; lückenlose Mischbarkeit ist daher bei keiner Temperatur möglich.

Typus 12. Die Stabilitätsgrenzen der Mischkristalle der bei höherer Temperatur kristallisierenden Hydrate sind durch Minima ausgezeichnet.

Typus 13. Die Existenzgebiete der Mischkristalle der bei niedriger Temperatur kristallisierenden Hydrate weisen Maxima auf.

Typus 14. Das Existenzgebiet der Mischkristalle eines der bei höherer Temperatur kristallisierenden Hydrate schliesst mit einem Minimum ab; dasjenige der Mischkristalle eines bei niedriger Temperatur stabilen Hydrats mit einem Maximum. Die Minimumtemperatur ist niedriger als das Maximum.

Typus 15. Das Maximum der Mischkristalle eines der bei niedriger Temperatur stabilen Hydrate liegt niedriger, als das Minimum der Mischkristalle eines der wasserärmern Hydrate.

An Beispielen liefern die Hydrate der Magnesiumsulfatreihe eine reiche Auswahl. Einige von den zahlreichen Kombinationen sind bereits untersucht, bzw. nähert sich die Bearbeitung derselben ihrem Abschluss. Bei mehrern von den reinen Salzen sind jedoch die vorhan-

denen Daten zu unklar und oft einander widersprechend, als dass man über die Reihenfolge der beim Erwärmen derselben auftretenden Hydrate definitiv entscheiden könnte. In der nächsten Abhandlung wird darüber Genaueres mitzuteilen sein, hier soll nur auf einige Beispiele kurz hingewiesen werden.

I. Gruppe. $(Mg,Zn)SO_4 . 7aq$ (rhomb.) → $6aq$ (monokl.)[1].
$(Cu,Mn)SO_4 . 7aq$ (monokl.) → $5aq$ (trikl.)[2].

II. Gruppe. Wahrscheinlich (Mg,Ni)-Sulfat, bzw. (Zn,Ni)-Sulfat. Ferner *Na*-Chromat und -Sulfat.

III. Gruppe. Die Sulfate von: (Zn, Co); (Zn, Fe); (Mg, Co); (Mg, Fe).

IV. Gruppe. Die Sulfate von: (Mg, Cu); (Zn, Cu); (Ni, Cu); (Ni, Fe); (Ni, Co); (Zn, Mn); (Mg, Mn).

---

[1]) Diese Zeitschr. **40,** 580 (1902).
[2]) Diese Zeitschr. **40,** 574 (1902).

Alvaneu in Graubünden, den 29. (16.) August 1904.

Die anodische Zersetzungsspannungskurve von Salzsäure an Platinelektroden.

Erwiderung auf die Bemerkung von Herrn E. Bose.

Von

R. Luther und **F. J. Brislee.**

Von Herrn E. Bose erschien kürzlich[1]) eine Prioritätsreklamation, deren Inhalt und Zweck uns trotz wiederholten aufmerksamen Lesens nicht ganz verständlich geworden ist. Aus diesem Grunde, sowie zum bessern Verständnis des Folgenden geben wir zunächst den Inhalt der Bemerkung von Herrn Bose in aller Kürze so wieder, wie wir ihn verstanden haben. Wir bitten den Leser zu entscheiden, ob der Sinn richtig getroffen ist.

„Luther und Brislee beschäftigen sich in ihrer Arbeit[2]) mit dem horizontalen Teil der anodischen Zersetzungsspannungskurve (Ordinate = Stromstärke, Abszisse = Anodenspannung) von sauern Chloridlösungen und sehen in dem Auftreten dieses horizontalen Teils eine Eigentümlichkeit des Chlorions. Bereits vor sechs Jahren[3]) konnte ich (Bose) in zahlreichen Fällen (*HBr*, $CuSO_4$, Oxalsäure u. a.) das Auftreten derartiger horizontaler Teile oder zum mindesten Andeutungen derselben (Konkavität gegen die Abszissenachse) nachweisen und theoretisch als eine allgemeine Folge der Erschöpfung an der Elektrode des sich entladenden und durch Diffusion nachgelieferten Ions (*HBr*, $CuSO_4$ u. a.) oder als Folge eines Übergangswiderstandes (Oxalsäure nach Garrard[4])) deuten. Die von Luther und Brislee beobachtete Erscheinung ist daher ein ziemlich allgemein zu erwartender, keineswegs dem Chlorion eigentümlicher Vorgang und tritt, wie ich zeigte, auch bei Bromidelektrolysen auf, was Luther und Brislee nicht gelungen ist zu konsta-

---

[1]) Diese Zeitschr. **49.** 227 (1904).

[2]) Diese Zeitschr. **45,** 216 (1903).

[3]) Zeitschr. t. Elektrochemie **5,** 153 (1898); **9,** 137 (1903).

[4]) Zeitschr. f. Elektrochemie **6,** 214 (1899). Ausführlicher: Zeitschr. f. anorg. Chemie **25,** 273 (1900).

tieren. Vielleicht sind meine frühern Resultate geeignet, die von Luther und Brislee angestellten Betrachtungen zu modifizieren."

Hierzu ist zu bemerken, dass wir uns nie und nimmer über die qualitative Tatsache des Auftretens eines horizontalen Teils in der anodischen Zersetzungsspannungskurve von *HCl*-Lösungen gewundert haben. Im Gegenteil wir betonen — was Herrn Bose entgangen zu sein scheint — von vornherein ausdrücklich[1]), dass ein derartiger Teil nach den Untersuchungen von Salomon, Jahn, Cottrell, Brunner ganz allgemein (nicht ziemlich allgemein, wie Herr Bose schreibt) infolge Erschöpfung des an der Elektrode elektrolytisch veränderten Stoffes auftreten muss. Nicht die qualitative Tatsache des Auftretens eines horizontalen Teils schreiben wir einer Eigentümlichkeit der Elektrolyse von *HCl* mit Platinelektroden zu, und nicht diese rein qualitative Tatsache war Veranlassung zu der Untersuchung, sondern der quantitativ ungewöhnlich kleine Betrag der Stromdichte im horizontalen Teil — was wir ausdrücklich betonen[2]), was aber Herr Bose ebenfalls übersehen zu haben scheint. Eine fernere Eigentümlichkeit, die durch einfache Diffusionsveränderung des *Cl*-Ions nicht erklärt werden kann, und die eine Eigentümlichkeit der Elektrolyse von *HCl* an Platinelektroden ist, ist die bereits im Herbst 1902[3]) festgestellte Tatsache, dass die Stromdichte im horizontalen Teil der Zersetzungsspannungskurve proportional dem Quadrat, und nicht der ersten Potenz, der Chlorionkonzentration ist. Diese Tatsache zusammen mit den Ergebnissen der ad hoc angestellten Versuche, welche eine Unabhängigkeit der Grenzstromstärke von der Dicke der Diffusionsschicht ergaben, machten es evident, dass es sich bei der von uns untersuchten Erscheinung nicht um eine einfache Erschöpfung des durch Diffusion nachgelieferten Stoffs handeln konnte, sondern, dass irgend eine andere Ursache für die Entstehung des horizontalen Teils angenommen werden muss. Wie wir im weitern Verlauf unserer Untersuchung zeigen, geht das Auftreten des horizontalen Teils mit einer — in gewissen Grenzen irreversiblen — Oberflächenänderung des Platins Hand in Hand. Der horizontale Teil ist also einer besondern Eigenschaft des „aktiven" Platins zuzuschreiben, denn weder an Iridium, noch an Kohle, noch an verändertem „passivem" Platin tritt er auf. Wir wiesen ferner sogar nach, dass die Oberflächenveränderung des Platins auch ohne Anwesenheit von Chlorion eintritt, so dass die Gestalt der anodischen Zersetzungs-

[1]) Loc. cit. S. 216.
[2]) Loc. cit. S. 217.
[3]) Vergl. Diese Zeitschr. **43,** 236 (1903) Fussnote.

spannungskurve von HCl so zu sagen nur als Reagens auf den Zustand der Platinoberfläche dient und deren Veränderungen zu verfolgen gestattet. Anderseits hat der horizontale Zweig unzweifelhaft auch mit dem Chloriongehalt etwas zu tun, denn die Stromdichte im horizontalen Teil ist eine alleinige Funktion des Chlorionengehaltes und dem Quadrat dieses proportional. Mit diesem Tatsachenkomplex haben wir uns beschäftigt, und dieser Tatsachenkomplex ist es, der unseres Erachtens eine spezifische Eigentümlichkeit von HCl an Platinanoden bildet.

Wenn wir daher[1]) kurz erwähnen, dass nach unsern Versuchen „die anodische Zersetzungsspannungskurve von sauern Br'- und J'-Lösungen keinen horizontalen Teil aufweist", so ist das wohl ohne weiteres dahin zu verstehen, dass bei angenähert gleichen Versuchsbedingungen (Konzentration, Durchrührung, Elektrodenmaterial, Stromdichte) bei Cl' die von uns näher untersuchte spezielle Art des horizontalen Teils auftritt, bei Br' und J' dagegen nicht. Vergleicht man den von Herrn Bose bei Br' gefundenen Wert für die Stromdichte im horizontalen Teil mit dem von uns bei Cl' ermittelten, so ergibt sich, dass bei gleicher[2]) Stromdichte von ca. $4 \cdot 10^{-4}\ A \cdot \mathrm{cm}^{-2}$ die Konzentration der nicht gerührten Br'-Lösung nur 0·001-norm. sein durfte, um den horizontalen Teil zu ergeben, während er bei uns in einer kräftig gerührten 0·12-norm. Cl'-Lösung auftrat. Schon dieser Unterschied in der Grössenordnung beweist allein, dass es sich um zwei ganz verschiedene Klassen von Erscheinungen handelt. Im Falle von Br' ist die Ursache des horizontalen Teils, wie Herr Bose richtig bemerkt, einfach in einem Diffusionsvorgang zu suchen, und dass diese Ursache ganz allgemein bei jedem elektrolysierten Stoff (falls die Konzentration und Durchrührung genügend klein, die Stromdichten genügend gross sind) das Auftreten eines horizontalen Teils bei der Zersetzungsspannungskurve bewirken muss, ist von uns ausdrücklich unter Hinweis auf die quantitativen Untersuchungen von Salomon, Jahn, Cottrell und Brunner betont worden.

Nach Herrn Boses Ansicht hätte auch sein Name an dieser Stelle erwähnt sein sollen. Hierzu lag aber unserer Ansicht nach keinerlei Veranlassung vor. Einmal erschien die von uns zitierte Arbeit von E. Salomon vor der Boseschen Untersuchung, ebenso wie z. B. die von uns nicht erwähnte Arbeit von Wohlwill[3]), in der ebenfalls der

---

[1]) Loc. cit. S. 228 (Fussnote).

[2]) Der Durchmesser des „dünnen" Pt-Drahtes von Herrn Bose ist zu 0·2 mm angenommen.

[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **5**, 57 (1898).

horizontale Teil der Zersetzungsspannungskurve durch ungenügende Nachlieferung durch Diffusion erklärt wird. Zweitens kam für uns — wie aus dem Vorangegangenen wohl ohne weiteres ersichtlich ist, nicht die qualitativen, sondern die quantitativen Verhältnisse, die mit dem horizontalen Teil verknüpft sind, in Frage, und nur die zitierten quantitativen Untersuchungen[1]), insbesondere die von Cottrell und Brunner gestatten die erforderlichen Schlussfolgerungen, während die Betrachtungen von Herrn Bose, wie er selbst mit Recht angibt[2]), keine quantitative Auswertung ermöglichen. Sie beziehen sich zudem alle auf den nichtstationären Zustand[3]), während wir uns ausdrücklich ausschliesslich mit (praktisch) stationären Zuständen befassen. Für nichtstationäre Zustände (kontinuierlich wachsende Primärspannung) tritt, wie Herr Bose experimentell und theoretisch nachweist[4]), überhaupt keine obere Asymptote für die Stromstärke auf, sondern die Stromstärke geht durch ein Maximum.

Herr Bose macht ferner auf die Möglichkeit aufmerksam, dass der horizontale Teil durch einen Übergangswiderstand entstanden sein könnte. Diese Möglichkeit ist ohne weiteres zuzugeben und ist auch von uns seinerzeit in Betracht gezogen worden. Der Anwendung dieser Erklärung auf den von uns beobachteten Tatsachenkomplex stellen sich indes a priori eine Reihe von Schwierigkeiten entgegen, welche die Annahme eines Übergangswiderstandes unwahrscheinlich machen. In der Tat hat der eine von uns (B.) im weitern Verfolg der gemeinsamen Arbeit bei ad hoc angestellten Versuchen[5]) keine nennenswerte Widerstandszunahme gefunden, und zwar zeigt sich eine Widerstandsänderung weder an „aktivem" Platin ($Pt\alpha$), noch auf dem ganzen horizontalen Teil ($Pt\beta$), noch an „passivem" Platin ($Pt\gamma$).

Trotzdem lohnt es sich vielleicht — wenn auch zunächst an dieser Stelle nur qualitativ und ohne Anspruch auf Vollständigkeit —, auf diesen Punkt etwas näher einzugehen, da es sich um ein nur wenig diskutiertes Problem handelt[6]).

Wir beschränken unsere Betrachtungen ausschliesslich auf den zeitlich stationären Zustand. In diesem Zustande muss nun auch die Menge der Übergangsschicht zeitlich konstant sein, d. h. es muss in jedem Zeitdifferential ebensoviel von der Übergangsschicht durch den

[1]) Es wäre an dieser Stelle vielleicht noch die Arbeit von H. Danneel, Zeitschrift f. Elektrochemie **4**, 211 zu erwähnen.

[2]) Loc. cit. S. 174. [3]) Loc. cit. S. 154 und 175. [4]) Loc. cit. S. 159.

[5]) Nach einer modifizierten Nernst-Haagnschen Methode.

[6]) Literatur siehe ausser der zitierten Abhandlung von E. Bose noch A. Norden, Zeitschr. f. Elektrochemie **6**, 159 (1899), sowie F. Fischer, Diese Zeitschr. **48**, 177 (1904).



Strom gebildet werden, wie durch Diffusion, chemische Vorgänge usw. verschwindet. Im stationären Zustande ist mithin die Stromstärke **ausschliesslich durch die Geschwindigkeit des Verschwindens der Übergangsschicht geregelt**, wie auch Fischer (loc. cit.) betont. Eine von der gesamten Elektrodenspannung (Potentialsprung an der Elektrode $+ i \times w$) unabhängige Stromstärke (entsprechend dem horizontalen Teil der Zersetzungsspannungskurve) würde mithin eine konstante Geschwindigkeit des Verschwindens, d. h. eine konstante Zusammensetzung und konstante Oberfläche der Übergangsschicht bedeuten.

Ist dagegen entweder die Oberfläche variabel (etwa Ausscheidung von Gasbläschen) oder die Zusammensetzung (etwa Ausscheidung einer fast wasserfreien Säure), so ist es auch die Auflösungsgeschwindigkeit. Es können zwar stationäre Zustände eintreten[1], indes ist kein oberer Grenzwert der Stromstärke (= horizontaler Teil) vorhanden, sondern die Stromstärke wächst kontinuierlich mit der angelegten Spannung[2].

Der Fall einer konstant zusammengesetzten Übergangsschicht von konstanter Oberfläche, bei dem ein horizontaler Teil möglich ist, könnte z. B. eintreten, wenn sich auf der Elektrode eine nichtmetallische Phase von konstanter Zusammensetzung ablagern würde, innerhalb derer die Stromleitung durch Elektrolytkanäle, resp. durch gelösten Elektrolyten bewirkt würde. Die Schicht würde an der der Elektrode zugekehrten Seite durch Elektrolyse wachsen, an der der Lösung zugekehrten Seite sich auflösen. Es fände also eine dauernde Bewegung der ganzen Schicht in der Richtung von der Elektrode zu der Lösung statt, während gleichzeitig im Innern der Schicht dauernd eine Fortbewegung des Elektrolyten (relativ zu der sich bewegenden Schicht) in umgekehrter Richtung vor sich gehen würde[3].

Dass ein derartiger Zustand in dem von uns untersuchten Falle eintritt, ist zwar nicht unmöglich, aber aus verschiedenen Gründen un-

---

[1] Wird bei kontinuierlich variabler Oberfläche der Einfluss der Oberflächenspannung, resp. der Korngrösse auf die Löslichkeit in Betracht gezogen, so ergeben die Differentialgleichungen, dass unter Umständen kein stationärer, sondern ein periodisch veränderlicher Zustand eintreten kann.

[2] Vergl. S. 231 unserer Abhandlung.

[3] Ähnliche Verhältnisse treten wahrscheinlich auch bei den Versuchen von C. Ernst (Diese Zeitschr. **37**, 448. 1902) auf, wo es sich um die Vereinigung von in Wasser gelöstem Knallgas zu flüssigem Wasser an der Oberfläche kolloidaler Platinteilchen handelt.

In unserm Falle lassen sich die Differentialgleichungen für die Konzentration sowohl des indifferenten, wie des elektrolysierten Elektrolyten integrieren und ergeben z. B. für erstern einen exponentiellen Konzentrationsverlauf innerhalb der Schicht.

wahrscheinlich. Einmal müsste die Auflösungsgeschwindigkeit der Schicht proportional dem Quadrat der Chlorionkonzentration sein — also ein heterogener Reaktionsverlauf zweiter Ordnung[1]), ferner würden die Versuche auf Seite 224 unserer Abhandlung, nach welchen eine Erschwerung der Diffusion keine Änderung der Stromstärke bedingt, bedeuten, dass die Geschwindigkeit, mit der die Übergangsschicht verschwindet, unabhängig von der Fortdiffusion der aus ihr entstehenden Stoffe ist. Endlich ist die von uns seinerzeit nicht besonders mitgeteilte Tatsache zu erwähnen, dass die Länge des horizontalen Teils (mithin das Glied $i \times w$, falls es sich bloss um einen Übergangswiderstand handelt) unabhängig von der Konzentration des indifferenten Elektrolyten ist.

Die Annahme eines metallisch leitenden Übergangswiderstandes stösst in unserm Fall ebenfalls auf eine Reihe von Schwierigkeiten. Bei einer derartigen Übergangsschicht findet sowohl das Wachstum, wie die Auflösung, resp. Zurückbildung an ein und derselben, dem Elektrolyten zugekehrten Seite statt. Die Oberfläche der Elektrode müsste dann entweder aus einer festen Lösung (Legierung) des neuentstandenen Stoffs im ursprünglichen Elektrodenmaterial oder aus einem Nebeneinander von ursprünglichem Metall und neuem Stoff bestehen. In beiden Fällen wären gemäss den oben angestellten Betrachtungen Auflösungsgeschwindigkeit und mithin Stromstärke nicht konstant, und der horizontale Teil müsste ausbleiben.

Wir haben seinerzeit auch versucht, alle die im obigen skizzierten, mehr qualitativen Überlegungen quantitativ zu formulieren, da aber die analytischen Ansätze von zahlreichen, zunächst rein hypothetischen speziellen Annahmen abhängig sind, so hielten wir seinerzeit die Angelegenheit für noch nicht spruchreif und haben versucht, weiteres experimentelles Material in dieser Richtung beizubringen. Dementsprechend begnügten wir uns in unserer Abhandlung mit der Mitteilung des rein experimentellen Resultats, dass die von uns beobachtete Art des horizontalen Teils in der spezifischen Natur des Platins und des Chlorions liege, sprachen ferner die Vermutung aus, dass es sich hier vielleicht um eine (fast unstetige) Änderung der Geschwindigkeitskonstanten einer chemischen Reaktion handele[2]), verzichteten aber ausdrücklich auf jede detaillierte „Erklärung" des ganzen, von uns beobachteten Tatsachenkomplexes.

Wenn daher Herr Bose am Schluss seiner Bemerkung schreibt: „Vielleicht sind meine frühern Resultate geeignet, die von Luther und

[1]) Vergl. unsere Abhandlung S. 231.

[2]) Vgl. F. Haber und R. Russ, Diese Zeitschr. **44.** 641 (1903); **47,** 257 (1904).

Brislee angestellten Betrachtungen zu modifizieren," so müssen wir gestehen, dass wir überhaupt nicht haben ermitteln können, welche Betrachtungen eigentlich gemeint sind. Es wäre daher durchaus zu wünschen, wenn Herr Bose diejenigen Betrachtungen, die seiner Meinung nach einer Modifikation bedürftig sind, im einzelnen nennen und die Art der Korrektur auf Grund seiner frühern Versuche selbst angeben wollte.

Zum Schluss noch eine Bemerkung. Es könnte unnötig erscheinen, eine mehr oder minder persönliche Auseinandersetzung vor das Forum der Öffentlichkeit zu bringen. Indes ist dieser Weg von Herrn Bose beschritten worden, und ausserdem handelt es sich in diesem Falle vielleicht doch um eine Angelegenheit von allgemeinem Interesse, denn die hier berührten Fragen stehen in naher Beziehung zu einer ganzen Anzahl von Problemen, die nach unserer Meinung noch keineswegs definitiv befriedigend erledigt sind. Da ist z. B. die Frage nach dem Einfluss der Natur der „unangreifbaren" Elektrode auf die Gestalt der Zersetzungsspannungskurve; die Rolle rein chemischer Reaktionsgeschwindigkeiten hierbei und die Möglichkeit deren Einfluss von dem der Diffusion zu trennen; ferner die Frage, ob es bei Elektrolyten, bei denen keine neuen Phasen auftreten, wirklich „Knickpunkte" gibt, d. h., ob wirklich die Elektrodenspannung, bei der die Zersetzungsspannungskurve die stärkste Krümmung hat, nur von der Natur der Lösung und der Elektrode abhängt, aber unabhängig von der Stromdichte, resp. dem Massstabe der Zeichnung ist; damit steht wiederum die Frage nach den Schlussfolgerungen, die aus einer Zersetzungsspannungskurve zu ziehen sind, z. B. die Frage, ob oberhalb und unterhalb der „theoretischen Zersetzungsspannung" qualitativ dieselben chemischen Vorgänge an der Elektrode stattfinden oder nicht, d. h., ob das Mass der „Flottigkeit" einer Elektrolyse ein absolutes oder relatives ist; die Rolle, die H_2O_2, O_3 bei der Elektrolyse verdünnter Säuren und Alkalien spielen usw. Nahe verwandt hiermit ist die Frage nach der wahren E. M. K. der $O|H$-Kette bei Atmosphärendruck, die Rolle, die metallisches Platin hierbei und insbesondere auf die Entstehung von H_2O_2 spielt, der Einfluss der Tiefe des Eintauchens der Elektroden; die Frage nach dem Zustandekommen der Potentialsprünge an unangreifbaren, in Oxydations-, resp. Reduktionsmittel tauchenden Elektroden und noch zahlreiche andere Probleme.

Leipzig, / Liverpool, September 1904.

Bericht
des Internationalen Atomgewichts-Ausschusses.

Der Internationale Atomgewichts-Ausschuss beehrt sich, in nachstehendem seinen Bericht über das abgelaufene Jahr, sowie eine Tabelle der Atomgewichte für 1905 zu unterbreiten.

Die meisten der in dieser Tabelle vorgeschlagenen Atomgewichtswerte stimmen mit denen früherer Jahre überein, doch erschienen in einzelnen Fällen Änderungen angezeigt, während von manchen Korrektionen, die durch das Ergebnis neuerer Untersuchungen nahe gelegt sind, noch abgesehen wurde, bis ausführlichere Berichte ein Urteil über die Notwendigkeit einer Abänderung gestatten.

Die Tätigkeit auf dem Gebiete der Atomgewichtsbestimmungen war im Jahre 1904 eine recht rege; die nachstehende Aufzählung der wichtigern Untersuchungen wird auch die Gründe erkennen lassen, die bei der Abänderung oder Beibehaltung seither angenommener Werte für uns massgebend waren.

Beryllium. Das Atomgewicht dieses Elements wurde von Parsons[1]) neu bestimmt. Sieben Analysen des Acetylacetonats des Berylliums ergaben im Mittel $Be = 9{\cdot}113$; zu genau dem gleichen Durchschnittswerte führten neun Analysen des basischen Acetats. Da die Einzelbestimmungen jedoch von 9·081 bis 9·142 schwanken, so wird der seitherige Wert 9·1 besser noch beibehalten.

Indium. Die Untersuchung von Thiel[2]) zeigt, dass das Atomgewicht des Indiums jedenfalls höher ist, als seither angenommen (114). Die Analysen des Trichlorids ergaben im Mittel $In = 115{\cdot}05$, jene des Tribromids 114·81; mit dem Oxyde wurden keine befriedigenden Resultate erhalten. Bis auf weiteres mag die abgerundete Zahl 115 angenommen werden, um so mehr, als von Thiel eine weitere Verfolgung der Frage in Aussicht gestellt und eine Untersuchung über den gleichen Gegenstand von Dennis und Geer im Gange ist.

---

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **26**, 721.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **40**, 280.

Jod. In unserm letzten Berichte wurde auf die Unsicherheit des seitherigen Wertes für Jod hingewiesen. Stas hatte durch Synthese des Jodsilbers $J = 126{\cdot}85$ gefunden, Scott fand nach der gleichen Methode $J = 126{\cdot}97$, und Ladenburg gelangt durch Ermittlung des Verhältnisses $AgJ : AgCl$ zu dem Werte 126·96. Koethner und Aeuer[1]) schliessen aus ihren nach verschiedenen Methoden, darunter auch eine Wiederholung des Ladenburgschen Verfahrens, erhaltenen Ergebnissen, dass das Atomgewicht des Jods nicht niedriger sein kann als 126·963; die vollen Einzelheiten ihrer Versuche waren zur Zeit der Abfassung dieses Berichtes noch nicht veröffentlicht. Eine neuere Untersuchung von G. B. Baxter, die bald erscheinen wird[2]), erbringt sowohl nach der Methode von Ladenburg, wie nach dem Stasschen Verfahren eine volle Bestätigung des höhern Wertes; Baxters Endwert ist $J = 126{\cdot}975$. Es unterliegt somit keinem Zweifel mehr, dass der Stassche Wert für Jod zu niedrig ist, und es wurde daher in unsere Tabelle die Zahl 126·97 (bezogen auf $O = 16$) oder 126·01 (wenn $H = 1$) aufgenommen.

Stickstoff. Der für das Atomgewicht des Stickstoffs seither angenommene Wert 14·04 beruht hauptsächlich auf den Arbeiten von Stas. In spätern Jahren jedoch hat das Studium der Gasdichten verschiedene Physiker, darunter namentlich Rayleigh, Leduc und Daniel Berthelot zu der Ansicht geführt, dass der wahre Wert nur sehr wenig über der ganzen Zahl 14 liegt. Auch Guye[3]) leitet aus der Gasdichte des Stickstoffs den Wert 14·004 ab, und neuerdings fanden Guye und Bogdan[4]) durch Analyse des Stickoxyduls $N = 14{\cdot}007$. Jacquerod und Bogdan[5]) untersuchten das Stickoxydul auch volumetrisch und erhielten so die Zahl 14·019. Angesichts der Verschiedenheit zwischen den volumetrischen und gewichtsanalytischen Daten erscheint es nicht wünschenswert, an der Zahl für Stickstoff schon jetzt eine Änderung vorzunehmen; es sind ohne Frage noch weitere Untersuchungen über dieses Atomgewicht notwendig.

Rubidium. Dieses Atomgewicht wurde von Archibald[6]) aus Analysen des Chlorids und Bromids neu bestimmt. Das aus vielen gut übereinstimmenden Versuchen abgeleitete Endmittel ist $Rb = 85{\cdot}485$.

---

1) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2536.
2) Ist inzwischen erschienen: Proc. Americ. Acad. of Arts and Scienc. **40**, 419.
3) Compt. rend. **138**, 1213.
4) Compt. rend. **138**, 1494.
5) Compt. rend. **139**, 49.
6) Journ. Chem. Soc. **85**, 776.

Da manche der Bestimmungen ein wenig höher als 85·5 sind, so kann letztere Zahl als genügend genau für alle praktischen Zwecke gelten.

Samarium. Urbain und Lacombe[1]) finden durch Analyse des achtfach gewässerten Sulfats $Sa = 150{\cdot}34$. Ein Vergleich dieser Zahl mit den ältern Bestimmungen rechtfertigt die Annahme von 150·3 als dem wahrscheinlichsten Werte für dieses Atomgewicht. Die gleichen Autoren[2]) bestimmten auch das Atomgewicht des **Europiums** und geben dafür die Zahl $Eu = 151{\cdot}79$. Es erscheint jedoch angezeigt, erst noch genauere Nachrichten über das Europium abzuwarten, ehe es durch Aufnahme in die Tabelle anerkannt wird.

Thorium. Die Anzeichen für eine zusammengesetzte Beschaffenheit des gewöhnlichen „Thoriums" mehren sich. Nach Baskerville[3]) ist es ein Gemisch von mindestens drei Elementen, denen er die Namen **Carolinium, Thorium** und **Berzelium** gibt. Ihre Atomgewichte sind annähernd 256, beziehungsweise 220 und 212·5, unter der Annahme, dass diese Elemente sämtlich vierwertig sind. Der in unserer Tabelle aufgeführte Wert bezieht sich auf das gewöhnliche Thorium, wie es bei Mineralanalysen gefunden wird, und er kann eine zuverlässige Abänderung erst dann erfahren, wenn unsere Kenntnisse hierüber eingehendere geworden sind.

Wolfram. Die dem Wolfram gewöhnlich zuerkannte Zahl $W = 184$ wurde von Smith und Exner[4]) bestätigt. Aus 27 Messungen der Beziehung $WCl_6 : WO_3$ ergab sich $W = 184{\cdot}04$, aus 23 Synthesen von WO_3, $W = 184{\cdot}065$. Die einzelnen Bestimmungen schwanken zwischen 183·94 und 184·14, was bei einem so hohen Atomgewicht als eine gute Übereinstimmung gelten kann.

Wir empfehlen demnach Änderungen beim **Indium, Jod, Rubidium** und **Samarium**. Die Reihe der auf Wasserstoff als Einheit bezogenen Atomgewichte wurde sorgfältig nachgerechnet, es erscheinen infolgedessen in ihr einige kleine Abänderungen, die jedoch nur insofern von Belang sind, als sie die beiden Tabellen in grössere gegenseitige Übereinstimmung bringen.

Die Agitation über die Frage der Norm der Atomgewichte lebte in diesem Jahre von neuem auf, und das Verfahren dieses Ausschusses (oder genauer Unter-Ausschusses der grossen internationalen Kommission), eine doppelte Tabelle zu veröffentlichen, hat einige Kritik zur Folge gehabt. Es ist dies vollkommen in der Ordnung, und wir

[1]) Compt. rend. **138,** 1166. [2]) Compt. rend. **138,** 627.
[3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **26,** 922.
[4]) Proc. Americ. Phil. Soc. **43,** 123.

freuen uns, sagen zu können, dass es artig und in echt wissenschaftlichem Geiste geschah. Die Professoren Sakurai und Ikeda[1]) haben einen offenen Brief über diesen Gegenstand publiziert[2]), und die Atomgewichtskommission der Deutschen Chemischen Gesellschaft hat, einem Wunsche innerhalb der Gesellschaft entsprechend, ein Rundschreiben an die grosse Internationale Atomgewichts-Kommission ergehen lassen, in welchem diese um ihre Ansicht über unsere Art zu verfahren befragt wird. Wir kennen die Antworten auf dieses Rundschreiben noch nicht[3]) und können daher ein Vorgehen in irgend einer Richtung noch nicht darauf gründen. Der Vorstand der American Chemical Society hat ebenfalls durch einen formellen Antrag den Atomgewichts-Ausschuss ersucht, von der grossen Kommission Weisungen einzuholen, sowohl hinsichtlich des Gebrauches einer doppelten Atomgewichtsnorm, wie auch über die Nomenklatur und die Symbole von Glucinium oder Beryllium und Columbium oder Niobium. Wir entsprechen hiermit diesem Ansuchen und geben uns der Hoffnung hin, dass ein jedes Mitglied der grossen Atomgewichtskommission seine Ansicht über die genannten Fragen mitteilt. Sollen wir auch ferner eine doppelte Atomgewichtstabelle herausgeben? Lässt sich in den Symbolen und Namen der Elemente eine Übereinstimmung erzielen? Und welche Namen für die beiden genannten Elemente verdienen vom Standpunkt der nachweisbaren geschichtlichen Entwicklung, sowie des internationalen Gebrauches den Vorzug?

Dass eine einzige Norm für die Atomgewichte sehr zu wünschen ist, wird jeder Chemiker zugeben, aber auf der andern Seite sind tatsächlich zwei Normen vorhanden, und jede derselben hat ihre eifrigen Verfechter, die nicht geneigt sind, nachzugeben. Jede Partei wird unterstützt durch hervorragende Autoritäten in nahezu gleicher Zahl, und eine Einigung ist anscheinend weder jetzt, noch in naher Zukunft zu erreichen. Mit diesem Stande der Dinge musste der gegenwärtige

---

[1]) Chem. News **89,** 305.

[2]) Vgl. die Erwiderung von F. W. Clarke: Chem. News **90,** 56 (29. Juli 1904).

[3]) Nachdem dieser Bericht schon fertig gestellt war, ging uns durch die Atomgewichtskommission der Deutschen Chemischen Gesellschaft das Ergebnis der Umfrage bei der grossen Kommission zu. Es haben von den 59 Mitgliedern derselben 38 abgestimmt, und zwar haben sich 31 für die alleinige Ausgabe der Tabelle mit der Norm $O = 16$, zwei für die alleinige Ausgabe der Tabelle mit $H = 1$ und fünf für die gleichzeitige Ausgabe beider Tabellen, wie seither, erklärt. Da unser Bericht zum Teil schon zum Druck gegeben war, konnte die Abstimmung für diesmal nicht mehr berücksichtigt werden, es soll dies jedoch im Berichte des nächsten Jahres geschehen.



Ausschuss rechnen und die Verhältnisse so nehmen, wie sie waren, und nicht, wie er sie gern gesehen hätte. Da zwei Atomgewichtstabellen existierten, erschien es als das Klügste, die Wünsche beider Parteien anzuerkennen und jeder die zuverlässigen Werte für den praktischen Gebrauch zukommen zu lassen. Es ist sicher besser, dass ein und derselbe Ausschuss beide Tabellen bearbeitet, als wenn dies dem persönlichen Ermessen eines einzelnen überlassen bleibt. Dass es nicht leicht ist, beide Tabellen in Übereinstimmung miteinander zu bringen, ist klar, aber die daraus entspringende Verwirrung ist unseres Erachtens nicht so ernster Art, als manche Kritiker uns glauben machen wollen; sie ist jedenfalls kleiner als diejenige, die entstehen würde, wenn die Fertigstellung beider Tabellen von den einzelnen Verfechtern jeder Norm unabhängig voneinander vorgenommen würde.

Kurz, wir sind nunmehr vor die Frage gestellt:

Soll der unterzeichnete Ausschuss ganz neutral vorgehen und beide Parteien anerkennen, oder soll er einen Parteistandpunkt einnehmen und nur eine von ihnen vertreten?

F. W. Clarke. **H. Moissan.**
K. Seubert. **T. E. Thorpe.**

1905.

Internationale Atomgewichte.

		$O = 16$
Aluminium	*Al*	27·1
Antimon	*Sb*	120·2
Argon	*A*	39·9
Arsen	*As*	75·0
Baryum	*Ba*	137·4
Beryllium	*Be*	9·1
Blei	*Pb*	206·9
Bor	*B*	11
Brom	*Br*	79·96
Calcium	*Ca*	40·1
Cäsium	*Cs*	132·9
Cerium	*Ce*	140·25
Chlor	*Cl*	35·45
Chrom	*Cr*	52·1
Eisen	*Fe*	55·9
Erbium	*Er*	166
Fluor	*F*	19
Gadolinium	*Gd*	156
Gallium	*Ga*	70
Germanium	*Ge*	72·5
Gold	*Au*	197·2
Helium	*He*	4
Indium	*In*	115
Iridium	*Ir*	193·0

		$O = 16$
Jod	*J*	126·97
Kadmium	*Cd*	112·4
Kalium	*K*	39·15
Kobalt	*Co*	59·0
Kohlenstoff	*C*	12·00
Krypton	*Kr*	81·8
Kupfer	*Cu*	63·6
Lanthan	*La*	138·9
Lithium	*Li*	7·03
Magnesium	*Mg*	24·36
Mangan	*Mn*	55·0
Molybdän	*Mo*	96·0
Natrium	*Na*	23·05
Neodym	*Nd*	143·6
Neon	*Ne*	20
Nickel	*Ni*	58·7
Niobium	*Nb*	94
Osmium	*Os*	191
Palladium	*Pd*	106·5
Phosphor	*P*	31·0
Platin	*Pt*	194·8
Praseodym	*Pr*	140·5
Quecksilber	*Hg*	200·0
Radium	*Ra*	225
Rhodium	*Rh*	103·0
Rubidium	*Rb*	85·5
Ruthenium	*Ru*	101·7
Samarium	*Sa*	150·3
Sauerstoff	*O*	16·00
Scandium	*Sc*	44·1
Schwefel	*S*	32·06
Selen	*Se*	79·2
Silber	*Ag*	107·93
Silicium	*Si*	28·4
Stickstoff	*N*	14·04
Strontium	*Sr*	87·6
Tantal	*Ta*	183
Tellur	*Te*	127·6
Terbium	*Tb*	160
Thallium	*Tl*	204·1
Thorium	*Th*	232·5
Thulium	*Tu*	171
Titan	*Ti*	48·1
Uran	*U*	238·5
Vanadin	*V*	51·2
Wasserstoff	*H*	1·008
Wismut	*Bi*	208·5
Wolfram	*W*	184·0
Xenon	*X*	128
Ytterbium	*Yb*	173·0
Yttrium	*Y*	89·0
Zink	*Zn*	65·4
Zinn	*Sn*	119·0
Zirkonium	*Zr*	90·6

Bemerkungen zu dem vorstehenden Bericht.

Von

W. Ostwald.

Wiederum kann ich den Bericht des Atomgewichtsausschusses nicht der Öffentlichkeit übergeben, ohne den ernstesten Einspruch gegen das von ihm für gut gehaltene Verfahren zu erheben. Sämtlichen Gliedern des Ausschusses war wohlbekannt, dass seitens der Kommission der Deutschen chemischen Gesellschaft eine Umfrage bei den Mitgliedern der internationalen Atomgewichtskommission in Gang gesetzt worden war, durch welche über das unberechtigte Verfahren des Ausschusses, statt der vorgeschriebenen auf $O = 16$ bezogenen Tabelle deren zwei herauszugeben, ein Urteil gefällt werden sollte. Statt das Ergebnis dieser Umfrage abzuwarten oder doch wenigstens sich rechtzeitig nach dem Stande der Angelegenheit zu erkundigen, hat der Ausschuss mit einer in der Sache keineswegs begründeten Eile den Bericht versendet und bringt anmerkungsweise eine lahme Entschuldigung dafür vor. Denn die amtliche Nachricht über das Ergebnis der Abstimmung, das freilich einen scharfen Tadel gegen das bisherige Verfahren des Ausschusses in sich schliesst, ist dem Vorsitzenden des Ausschusses, Herrn Prof. Clarke, bereits in der ersten Hälfte des November 1904 zu Händen gewesen, wie aus seiner an Prof. Landolt gerichteten Empfangsbestätigung hervorgeht. Dass es zu dieser Zeit nicht mehr möglich gewesen sei, Rücksicht auf ein mit so überwältigender Mehrheit gefassten Beschluss der auftraggebenden Körperschaft zu nehmen, kann man vielleicht behaupten: eine Überzeugung davon beim Leser zu erwecken, erscheint dagegen als ein unausführbares Unternehmen.

Der Vorstand der Deutschen chemischen Gesellschaft hat dem gegenüber das richtige Verfahren eingeschlagen, indem er beschlossen hat, das zu tun, was der Ausschuss hätte tun sollen, nämlich, nur die auf Sauerstoff $= 16$ bezogene Tabelle zu veröffentlichen. In dieser Zeitschrift ist das gleiche Vorgehen bekanntlich bereits seit der ersten Abweichung des Ausschusses von seinem Auftrage eingehalten worden. Es bietet einen gewissen Reiz, zu erwarten, mit welchen Gründen der Ausschuss das nächste Mal die Veröffentlichung der doppelten Tabelle zu rechtfertigen versuchen wird; denn dass er seine bisherige Gepflogenheit aufgeben wird, kann nicht als wahrscheinlich angesehen werden.

Antwort auf die „Bemerkung" des Herrn Helm.

Von

A. Scheye.

In seiner „Bemerkung"[1]) hat Herr Helm einen einzelnen Punkt meiner letzten Ausführungen herausgegriffen. Er erklärt, dass das von mir gegebene Zahlenbeispiel für den elastischen Stoss nichts gegen seine Theorie beweise, da das Intensitätsgesetz nicht verlange, dass die kinetische Energie des langsamern Körpers während des Stosses wachse; dies brauche vielmehr nur für die Extensität der kinetischen Energie, also für die Bewegungsgrösse, zuzutreffen. Da Herr Helm an anderer Stelle[2]) angegeben hat, dass das Intensitätsgesetz für den elastischen Stoss nur gelte, wenn man ihn als Ganzes auffasse, so würde das Gesetz für diesen Fall lauten: „Wenn zwei Körper zusammenstossen, von denen der eine (1) eine grössere Geschwindigkeit besitzt als der andere (2), so nimmt im Verlauf des Stosses die Bewegungsgrösse des Körpers (1) ab, die des Körpers (2) zu".

Hierzu ist folgendes zu bemerken: Solange die Geschwindigkeit u und somit die Bewegungsgrösse $m \cdot u$ eines Körpers von der Masse m positiv ist, wächst mit der Bewegungsgrösse die kinetische Energie; ist dagegen u und damit auch $m \cdot u$ negativ, so nimmt, wenn die Bewegungsgrösse $m \cdot u$ wächst (d. h. ihr absoluter Betrag sinkt), die kinetische Energie ab. Es hat also in diesem Falle keinen Sinn, das Wachsen der Bewegungsgrösse als ein Zeichen dafür anzusehen, dass auf den Körper m kinetische Energie übergeht; eine derartige Auffassung würde auch die Beantwortung der Frage, ob von einem Körper (2) auf einen andern (1) kinetische Energie übergeht, oder ob sich der Vorgang im umgekehrten Sinne vollzieht, von der willkürlichen Festsetzung der positiven Bewegungsrichtung abhängig machen, was natürlich unzulässig ist. Sieht man infolge dieser Erwägung von dem Vorzeichen der Bewegungsgrösse ab und beachtet nur den absoluten Betrag, so ist der oben aufgestellte Satz hinfällig, wie man sofort aus dem von mir be-

[1]) Diese Zeitschr. **49**, 5 (1904).

[2]) Diese Zeitschr. **47**, 2 (1904).

nutzten Zahlenbeispiel erkennt. Denn die Bewegungsgrösse desjenigen Körpers (1), welcher zu Anfang die grössere Geschwindigkeit hatte, nimmt ihrem absoluten Betrage nach nicht ab, sondern zu; sie steigt nämlich von dem Werte 1 auf den Wert $^4/_3$.

Zu meinem Bedauern ist Herr Helm auf meine sonstigen Darlegungen nicht eingegangen. Ich muss mich daher darauf beschränken, meine Behauptungen ihrem ganzen Inhalte nach aufrecht zu erhalten. Insbesondere glaube ich nachgewiesen zu haben:

1. Dass Herr Helm in der Frage des Entropiezuwachses bei nichtumkehrbaren adiabatischen Vorgängen gegenwärtig eine andere Ansicht vertritt als in seinem Buche.

2. Dass sein Beweis dafür, dass die beim Stosse vom Körper m_2 auf den Körper m_1 übertragene Energie durch die Formel $u_2 \cdot d(m_1 \cdot u_1)$ dargestellt werde, misslungen ist.

3. Dass der Helmsche Ansatz $i \cdot dM$ mit dem Gesetz der Erhaltung der Energie nicht vereinbar ist.

4. Dass dieser Ansatz mit dem von Wiedeburg im Widerspruch steht.

Die Beweise, welche ich hierfür beigebracht habe, werden durch die Behauptung des Herrn Helm, dass sie auf Missverständnissen beruhen, nicht widerlegt.

Erwiderung an Herrn Stock.

Von

Max Bodenstein.

In Heft 1, Band **50** dieser Zeitschrift[1]) veröffentlicht Herr Stock eine Notiz über meine Berechnungen und meine Diskussion[2]) seiner mit Herrn Guttmann ausgeführten Versuche über die Zersetzung des Antimonwasserstoffs[3]), in welcher er sich im wesentlichen auf eine von ihm mit Herrn Guttmann früher publizierte Entgegnung[4]) bezieht.

Ich habe von dieser letztern bei Abfassung meiner Abhandlung für diese Zeitschrift, wie er richtig vermutete, keine Kenntnis gehabt — denn ich habe meine Aufsätze an die Berichte und die Zeitschrift gleichzeitig abgesandt, nur erschien der erste so viel früher als der zweite, dass sich die Herren Stock und Guttmann inzwischen in den Berichten äussern konnten. Aber auch wenn ich diese Kenntnis gehabt hätte, so hätte ich keine Ursache gehabt, meinen „Irrtum" richtig zu stellen, der darin bestehen soll, dass ich glaubte, die Zersetzung des Arsen- und Phosphorwasserstoffs habe einen hohen „chemischen" Temperaturkoeffizienten. Denn diese beiden Vorgänge haben den verhältnismässig kleinen Temperaturkoeffizienten bei den hohen Beobachtungstemperaturen (350 bis 500°), wo alle Temperaturkoeffizienten auch der unzweifelhaft chemischen Reaktionen (Jodwasserstoff-, Schwefelwasserstoff-, Wasserbildung, Kohlenoxydverbrennung) erheblich kleinere Werte haben als bei Zimmertemperatur, wie das aus den für die Temperaturkoeffizienten geltenden Formeln hervorgeht und speziell beim Phosphorwasserstoff darin seinen Ausdruck findet, dass eine Extrapolation auf Zimmertemperatur, die van't Hoff vor langer Zeit ausgeführt hat[5]), den grossen „chemischen" Wert 2·92 ergibt.

---

[1]) **50,** 111 (1904).

[2]) Diese Zeitschr. **49,** 41 (1904). — Ber. d. d. chem. Ges. **37,** 1361 (1904).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **37,** 901 (1904).

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **37,** 1957 (1094).

[5]) van't Hoff-Cohen, Studien S. 130.

Ich habe also an meinen Ausführungen über die Versuche der Herren Stock und Guttmann nichts zu ändern. Ich bedauere nur, dass Herr Stock aus denselben viel mehr Kritik herausgelesen hat als ich habe hineinlegen wollen: es kam mir hauptsächlich darauf an, die meiner Ansicht nach höchst bemerkenswerte Regelmässigkeit der untersuchten Reaktion und das ebenso ungewöhnliche ihr zugrunde liegende Gesetz hervorzuheben, und mein Widerspruch gegen die Auffassung[1]) der gemessenen Geschwindigkeit als der eines Diffusionsvorgangs hatte im wesentlichen den Zweck, für die noch in Ausführung begriffenen neuen Versuche Anregungen zu geben —, und das hoffe ich erreicht zu haben.

[1]) mit der die Herren Stock und Guttmann übrigens selbst die von ihnen jetzt (Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 1957; diese Zeitschr. **50**, 112) als zur Zeit noch unfruchtbar bezeichnete theoretische Diskussion der untersuchten Vorgänge eingeleitet haben.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut.

Bemerkung zu der Arbeit von C. L. Jungius:

Theoretische Betrachtung über Reaktionen, welche in zwei oder mehrern aufeinanderfolgenden Phasen verlaufen[1].

Von

A. Mittasch.

In der genannten Arbeit wird der Fall behandelt, dass auch bei reversiblen Vorgängen die Reaktionsordnung nicht mit der Zahl der Molekeln der Formelgleichung übereinzustimmen braucht; als experimentelle Grundlage dient eine Untersuchung von Smits und Wolff über die Zersetzungsgeschwindigkeit des Kohlenoxyds[2].

Ich möchte dem gegenüber darauf hinweisen, dass ich bereits in einer weiter zurückliegenden Arbeit (über die chemische Dynamik des Nickelkohlenoxyds[3]) — soviel ich sehe zum ersten Male — bei einem zu Gleichgewichtszuständen führenden Vorgange die genannte Abweichung der Reaktionsordnung von der Molekelzahl beobachtet und hieraus auf eine Stufenfolge von Reaktionen mit Bildung intermediärer Verbindungen geschlossen habe; auch ist daselbst in allgemeinen Zügen erörtert worden, dass diese Abweichung, bzw. der stufenförmige Verlauf, die Gültigkeit der Gleichgewichtskonstante nicht beeinträchtigen kann[4].

Wenn durch diese Feststellung auch das Verdienst des Herrn Jungius um eine mathematische Bearbeitung derartiger Fälle in keiner Weise geschmälert wird, so kann doch der allgemein gedankliche Inhalt seiner Arbeit, wie er sich in den Sätzen 1. und 3. am Schlusse der Abhandlung zusammengefasst findet, nicht als neu bezeichnet werden.

---

[1] Diese Zeitschr. **49**, 368 (1904).
[2] Diese Zeitschr. **45**, 199 (1903).
[3] Diese Zeitschr. **40**, 1 (1902).
[4] Loc. cit. S. 78—81.

Ludwigshafen a. Rh.

Referate.

122. Beiträge zur Kenntnis der Ammoniumhalogenverbindungen von Fr. Slavik (Zeitschr. f. Kryst. **36**, 268—276. 1902). Es werden die kristallographischen Eigenschaften, sowie zum Teil die spezifischen Gewichte folgender Ammoniumhalogenide bestimmt: Chlor-, Brom-, Jodammonium, Tetramethyl-, Tetraäthyl-, Tetrapropylammoniumjodid. Von besonderem Interesse ist die Feststellung der Gesetzmässigkeit, dass sich die kristallographischen Eigenschaften bei dem Eintritt von je vier CH_2-Gruppen nahezu gleichmässig ändern, und zwar prägt sich diese gleichartige Änderung in den Zahlwerten der topischen Achsenverhältnisse aus. *E. Sommerfeldt.*

---

123. Leonit aus Leopoldshall von J. E. Strandmark (Zeitschr. f. Kryst. **36**, 461—465. 1902). Es wird das Leonitvorkommen aus Leopoldshall einer erweiterten kristallographischen Prüfung unterzogen und mit der analog zusammengesetzten Natriumverbindung (Blödit) verglichen. Beide Salze sind nicht isomorph miteinander, jedoch existieren zu beiden analoge und einzeln mit jenen isomorphe schwermetallhaltige Doppelsulfate [z. B. $Na_2(Mn_2Fe)(SO_4)_2 4H_2O$]. Es bestehen also zwei getrennte Mischungsreihen, indem die zweiwertigen, nicht aber die einwertigen Metalle sich isomorph vertreten können. *E. Sommerfeldt.*

---

124. Dolerophanit als Hüttenprodukt von J. E. Strandmark (Zeitschr. f. Kryst. **36**, 456—460. 1902). Der Verf. beobachtete das in seinem Mineralvorkommen als Dolerophanit bezeichnete basische Kupfersulfat Cu_2SO_5 als Kupferhüttenprodukt und teilt die kristallographischen Eigenschaften dieser bisher nur unvollkommen bekannt gewesenen Substanz mit; gleichzeitig wird die von Goldschmidt behauptete Isomorphie der Verbindung mit dem analogen Bleisulfat als nicht bestehend nachgewiesen. *E. Sommerfeldt.*

---

125. Beziehung zwischen Kohäsion, Kapillarität und Wachstum der Krystalle von C. Viola (Zeitschr. f. Kryst. **36**, 558—592. 1902). Der Verf. setzt die (für verschiedene Kristallflächen ungleiche) Wachstumsgeschwindigkeit gleich der Kohäsion vermindert um die Summe der Oberflächenspannung und osmotischen Kraft, und zwar sind die auf die Flächennormale bezogenen Werte dieser Grössen gemeint. Die Kohäsion soll nur in denjenigen Richtungen Maxima und Minima besitzen, welche sich rational auf die Achsenelemente des Kristalls beziehen lassen und vollständig bestimmt sein, sobald die drei kleinsten nicht komplanaren Kohäsionsminima bekannt sind. Dem Ref. scheint jedoch, dass die Beziehungen zwischen Kohäsion und Wachstum der Kristalle zunächst viel genauer als bisher experimentell untersucht werden müssten, ehe man die zum Teil sehr speziellen Folgerungen oder richtiger Behauptungen der Abhandlung zugibt. Auch die Bei-

spiele des Verf. wirken wenig überzeugend; der Verf. sucht nämlich u. a. durch optische Untersuchung eines Feldspatvorkommens mit Zonarstruktur einen Zusammenhang zwischen Homogenität, konstanten Richtungen der Kohäsionsminima und der Kristallstruktur nachzuweisen. *E. Sommerfeldt.*

---

126. **Beitrag zur Zwillingsbildung** von C. Viola (Zeitschr. f. Kryst. **36**, 234—244. 1902). Der Verf. beobachtete bei Feldspaten und bei Alaunkristallisationen zwillingsartige regelmässige Verwachsungen, welche sich jedoch nicht der bisher allgemein angenommenen Regel fügen, dass die verzwillingten Individuen durch eine zweizählige Symmetrieoperation miteinander zur Deckung gebracht werden können. Dadurch gelangt der Verf. zu einer Erweiterung der Definition eines Kristallzwillings. *E. Sommerfeldt.*

---

127. **Über ein wasserhaltiges Baryumsilikat** von W. Wahl (Zeitschr. f. Kryst. **36**, 156—160. 1902). Baryumhydrat liefert bei sehr langem Stehen in Glasflaschen ein gut kristallisiertes Silikat, und zwar nach den Analysen des Verf. von der Zusammensetzung $BaSiO_3 6 H_2O$. Es werden die kristallographischen und optischen Eigenschaften, sowie die Schmelzbarkeit und Entwässerungsvorgänge der Verbindung genau beschrieben. *E. Sommerfeldt.*

---

128. **Untersuchungen im Gebiete der optischen Eigenschaften isomorpher Krystalle** von G. Wulff (Zeitschr. f. Kryst. **36**, 1—28. 1902). Die optischen Eigenschaften isomorpher Mischkristalle setzen sich additiv zusammen aus denjenigen der Komponenten; jedoch war noch unentschieden, ob das Mengenverhältnis der letztern in Gewichts- oder Volumenprozenten auszudrücken ist, um wirklich streng lineare Abhängigkeit zu erhalten; diese Frage beantwortet der Verf. zugunsten der Volumenprozente durch Untersuchung der optischen Auslöschungsrichtungen auf (110) bei Mischkristallen vom Typus $(NH_4, Cs)_2 Mg(SO_4)_2 6 H_2O$. Ferner wird zur graphischen Darstellung der optischen Konstanten ein sehr zweckmässiges Verfahren beschrieben und durch Anwendungen erläutert, welches auf der Benutzung stereographischer Netze beruht und auch die Interpretation von Kristallwinkelmessungen sehr erleichtert. *E. Sommerfeldt.*

---

129. **Die Bauschanalysen und ihre Deutung** von Fouqué (Bull. Soc. franç. Minéral. 25, 278—359. 1903). Der Verf. behandelt eingehend die Frage, wann aus der Bauschanalyse eines massigen Gesteins die Zusammensetzung des Magmas, aus welchem dasselbe erstarrte, ermittelt werden kann, und findet, dass nur bei vulkanischen, nicht bei plutonischen (in der Tiefe erstarrten) Gesteinen eine sichere Beziehung erkennbar ist. Auch über die Differenzierungserscheinungen der Gesteinsmagmen liefert derselbe wertvolle kritische Studien und teilt seine, besonders durch Interpretation von Gesteinsanalysen erlangten Anschauungen über die physikalisch-chemischen Vorgänge bei den vulkanischen Erscheinungen in Santorin und der Auvergne mit, welche derselbe persönlich geologisch untersucht hat. *E. Sommerfeldt.*

---

130. **Die Polarisationsbank für die mineralogisch-optische Schausammlung** von M. Schwarzmann (Centralbl. f. Min. 1904, 330—333). Es wird eine

anscheinend recht zweckmässige Anordnung beschrieben, um eine grosse Anzahl von kristalloptischen Präparaten gemeinsam unter einem Apparat im polarisierten Licht betrachten zu können. Für Schausammlungen bietet natürlich die Aufstellung eines einzigen grössern Instruments Vorteile vor derjenigen einer Anzahl der bisher üblichen kleinern; als besonderer Vorzug ist zu erwähnen, dass der Beschauer keinerlei Einstellung an dem Apparat vorzunehmen braucht und sowohl die Erscheinungen, welche bei gekreuzten, als auch die, welche bei parallelen Polarisatoren eintreten, ohne Umänderung des Apparats betrachten kann.

E. Sommerfeldt.

---

131. Richtungsverschiedenheiten bezüglich der Löslichkeit von Gipsblättchen von F. Rinne (Centralbl. f. Min. 1904, 116—120). Spaltungsblättchen von Gips weisen in den verschiedenen Richtungen verschiedene Löslichkeit auf, und zwar liess ein im stumpfen Winkel der a- und c-Achsen gelegener Bezirk der schweren Löslichkeit eine scharfe Abgrenzung gegen beiderseits benachbarte Felder leichterer Löslichkeit erkennen. *E. Sommerfeldt.*

---

132. Die Lockerung des Kristallgebäudes von Zeolithen unter dem Einfluss von Salzsäure von F. Rinne (Centralbl. f. Min. 1902, 594—601). Der Verf. stellt fest, dass aus den Zeolithen unter dem Einfluss von Salzsäure verschiedene Modifikationen von Kieselsäure entstehen, ein Teil (z. B. Natrolith und Analzim) liefert ein amorphes, die andern (Heulandit, Harmotom u. a.) ein doppelbrechendes Produkt. Unter Widerlegung des Einwandes, dass Reste eines Zeolithsilikats die Doppelbrechung verursacht haben könnte, erklärt der Verf. diese Anisotropie durch eine der sogen. Pseudomorphosenbildung ähnliche Erhaltung des Kristallgefüges, oder aber — was vielleicht damit identisch ist — durch die innern Spannungen, welche als Reaktionkräfte gegen die Bedingung eintreten, die äussere Form des ursprünglichen Kristalls aufrecht zu erhalten. *E. Sommerfeldt.*

---

133. Koenenit von F. Rinne (Centralbl. f. Min. 1902, 493—499). In Klüften von Salztonlagen gelang es, das erste in der Natur aufgefundene Aluminium-Magnesiumoxychlorid nachzuweisen, welches vom Verf. „Koenenit" genannt wird und die Zusammensetzung $Al_2Mg_5O_6Cl_4$ besitzt. Das Salz ist entweder achtfach oder sechsfach hydriert; zwischen beiden Möglichkeiten liess sich wegen der geringen bisher rein aufgefundenen Menge keine sichere Entscheidung treffen. Bei andauerndem Kochen mit konzentrierter Salmiaklösung scheidet sich $Al_2O_3 2 H_2O$ kristallinisch aus. *E. Sommerfeldt.*

---

134. Über das angebliche Vorkommen von Germanium in den Mineralien Euxenit, Samarskit usw. von G. Lincio (Centralbl. f. Min. 1904, 142—149). Der Verf. widerlegt die von anderer Seite ausgesprochene Behauptung, dass im Euxenit, Samarskit und einigen andern Tantal- und Niobmineralien Germanium vorkomme, und zwar erstens direkt durch eigene Prüfung der Mineralien, zweitens durch Untersuchung derjenigen Präparate der frühern Analytiker, welche diese für Germaniumsulfidniederschläge gehalten hatten, die aber der Feststellung des Verf. zufolge frei von Germanium sind. *E. Sommerfeldt.*

135. Untersuchung verschiedener Mineralien auf Radioaktivität mittels des photographischen Verfahrens von F. Kolbeck und P. Uhlich (Centralbl. f. Min. 1904, 206—208). Die Verff. wiesen bei 25 verschiedenen Mineralien (bzw. verschiedenen Vorkommen gleicher Substanzen) Radioaktivität nach der photographischen Methode nach; die betreffenden Mineralien sind grösstenteils sehr selten vorkommende Thor- und Uranverbindungen. *E. Sommerfeldt.*

---

136. Bemerkungen zum Kristallvolumen von A. Johnsen (Centralbl. f. Min. 1902, 591—594). Es wird bewiesen, dass der von Linck u. a. als Kristallvolumen bezeichnete Ausdruck nicht unabhängig vom Koordinatensystem ist, sondern bei einer allgemeinsten Transformation der Achsenelemente eines Kristalls sich um einen rationalen Faktor ändert. Danach würde diese Grösse kaum die Bezeichnung Volumen verdienen (vgl. jedoch das folgende Ref.). Ausserdem wird eine spezielle Form für das Rationalitätsgesetz der geometrischen Kristallographie angegeben, dieselbe kommt auf eine besondere Ausdrucksweise für die bereits bekannte Rationalität der Quotienten gewisser Ecksinusse hinaus.

E. Sommerfeldt.

---

137. Bemerkungen zur Volumentheorie von Kristallen von E. Sommerfeldt (Centralbl. f. Min. 1902, 633—637). In bezug auf die Tatsache, dass das „Kristallvolumen" abhängig ist von der Wahl des Koordinatensystems (vgl. das vorhergehende Ref.), wird gezeigt, dass die scheinbare Unbestimmtheit dieser Grösse nur durch die Unkenntnis davon bedingt ist, wie die Schwerpunkte der Kristallmoleküle im Raume angeordnet sind, d. h., wie das betreffende Raumgitter beschaffen ist. Wäre hingegen das letztere bekannt, so würde die Grösse des Kristallvolumens ganz unabhängig davon sein, welche Verbindungslinien benachbarter Punkte man zu Begrenzungskanten des Elementarprismas und damit zu Koordinatenachsen macht. Von diesem Elementarprisma selbst unterscheidet sich das Kristallvolumen nur um eine rein numerische Konstante.

E. Sommerfeldt.

---

138. Die anomalen Mischkristalle von A. Johnsen (Neues Jahrb. f. Min. 1903 II, 93—138). Die Abhandlung bietet eine sehr empfehlenswerte, kritisch durchgearbeitete und durch zahlreiche eigene Versuche des Verf. ergänzte Übersicht über die weit verstreute Literatur, welche über die von den einfachen Isomorphieregeln abweichenden (sogen. anomalen) Mischkristallbildungen existiert. Sowohl die kristallographisch-morphologische, als auch die physiko-chemische Seite dieser für die Kenntnis des kristallinischen Aggregatzustandes wichtigen Erscheinungen wird gebührend berücksichtigt. *E. Sommerfeldt.*

---

139. Optische Studien am Antimonglanz von E. Müller (Neues Jahrb. f. Min. Beil. 17, 187—251. 1903). Ausgehend von Beobachtungen Drudes, nach welchen die optischen Eigenschaften des Antimonglanzes diesem Mineral einen geringern Symmetriegrad zuweisen sollen, als die rein kristallographischen, zeigt der Verf., dass die Deutung, welche Drude seinen Versuchen gegeben hat, nicht einwandfrei ist, und dass bei richtiger Interpretation derselben sowohl die von

Drude beobachteten, als auch die sonstigen optischen Eigenschaften in vollem Einklang mit den Forderungen der kristallographischen Symmetrie des Antimonglanzes stehen. *E. Sommerfeldt.*

140. Studien über den Isomorphismus von E. Sommerfeldt (Neues Jahrb. f. Min. 1902, II, 43—62). Aus ammoniakalischen Lösungen von Ammoniumsulfat, welche mit Kupfervitriol versetzt sind, scheiden sich Mischkristalle beider Salze aus, welche vom Verf. kristallographisch, sowie chemisch untersucht und als isodimorphe Mittelglieder zwischen reinem Ammoniumsulfat und einem komplexen Kuproammoniumsulfat aufgefasst werden (vgl. auch das folgende Ref.). Ähnliche Mischkristalle wurden beim Ersatz von NH_4 durch K, sowie beim Ersatz der Sulfate durch Chloride erhalten. Ausserdem werden adsorptionsartige und mit Mischkristallen leicht verwechselbare Vereinigungen von Jod und Jodkalium beschrieben. *E. Sommerfeldt.*

141. Über die Beziehungen zwischen Mischkristallen und Doppelsalzen von E. Barchet (Inaugur. Dissert. Tübingen 1904, 34, 8°). Hollmann hatte (37, 193) auf Grund einiger Unregelmässigkeiten in der Dampfspannungskurve und Schmelzkurve, welche von ihm als Knickpunkte aufgefasst wurden, bei einzelnen isomorphen Salzpaaren auf die gleichzeitige Existenz von Doppelsalzen und Mischkristallen geschlossen, indem als Doppelsalze eben die den Knickpunkten hinsichtlich des Mengenverhältnisses der Komponenten entsprechenden Phasen der unbeschränkten Mischungsreihe bezeichnet wurden. Der Verf. beweist nun, dass, wenn diese Punkte wirkliche Knickpunkte sind, sie auch in der Löslichkeitskurve sich als solche ausprägen müssen. Da indessen die genaue Bestimmung der Löslichkeitskurve zu durchaus stetig verlaufenden Werten in den für die Bestimmung dieser Grösse geeigneten unter den Hollmannschen Fällen führte, wird vermutet, dass es sich bei den Dampfspannungs- und Schmelzkurven nur um vom linearen Verlauf beträchtlich abweichende, aber stetige Krümmungen handelt. Zur weitern Entscheidung der Frage, ob Doppelsalzbildung und Isomorphismus verträglich sind, werden sämtliche Fälle, in denen die Löslichkeitskurve isomorpher Salzpaare überhaupt bekannt sind, diskutiert, und diejenigen, bei welchen der Verlauf dieser Kurve nicht von vornherein die gleichzeitige Deutung einzelner der zugehörigen Phasen als Doppelsalze ausschloss, experimentell geprüft. Als Doppelsalze (im gewöhnlichen Sinne des Wortes) können höchstens die einem Maximum oder Minimum dieser Kurven entsprechenden Phasen betrachtet werden; die Versuche des Verf., welche sich auf alle die Fälle bezogen, in denen die Literaturangaben ungefähr einfache stöchiometrische Mengenverhältnisse (hinsichtlich der Komponenten) diesen extremen Kurvenpunkten zuwiesen, liessen nun eine Abhängigkeit dieses Maximums (bzw. Minimums) von der Temperatur erkennen; es ist also nicht möglich, in mehr als einem Temperaturpunkt die etwa angenommenen Doppelsalze aus den ihrer vermuteten Zusammensetzung entsprechenden Lösungen (unter Aufrechterhaltung des Gleichgewichtszustandes) wirklich auskristallisieren zu lassen. — Von der vielfach geäusserten Auffassung ausgehend, dass zur Doppelsalzbildung ein chemischer Kontrast zur Mischkristallbildung Ähnlichkeit der Komponenten Vorbedingung ist, prüfte der Verf., ob vielleicht die aus ammoniakalischer Kupfersulfat-Ammoniumsulfatlösung erhältliche Mischungsreihe (vgl. das vorhergehende Ref.) stetig ansteigt bis zu einem Mengenverhältnis,

welches einem Doppelsalz entspricht, jedoch ergab sich auch hierbei keine Beziehung zwischen beiden Körperklassen, so dass der Verf. den Satz von Retgers, dass Doppelsalzbildung und Isomorphismus sich ausschliessen, in allen von ihm untersuchten Fällen bestätigt findet. *E. Sommerfeldt.*

---

142. Einige Bemerkungen zur Absorption der Erdstrahlung durch die atmosphärische Kohlensäure von K. Ångström (Öfversigt af Königl. Vetenskaps-Akad. Förhand. 1901, 381—389). Es werden Einwände erhoben gegen die Prämissen der bekannten Arrheniusschen Theorie über das Zustandekommen der Eiszeiten, und zwar begründet der Verf. seine Anschauung, dass der wärmeabsorbierende Einfluss der Kohlensäure durch eine gleichzeitige Anreicherung von Wasserdampf in der Erdatmosphäre zum Teil kompensiert werden kann und jedenfalls den Betrag von 16% niemals überschritten hat, wahrscheinlich sogar stets bedeutend kleiner geblieben ist. *E. Sommerfeldt.*

---

143. Studien über Kapillarität und Durchlässigkeit der Bodenerde von J. Briggs und H. Lapham (U. S. Department of Agriculture Bureau of Soils. Bull. Nr. 19, 1—18, Washingten 1902). Das Aufsaugungsvermögen der Bodenerde für Wasser (gemessen durch die Länge der Schicht, welche beim teilweisen Eintauchen einer mit Bodenerde gefüllten Glasröhre vertikal oberhalb des Wasserniveaus noch feucht wird) ändert sich im allgemeinen nicht, wenn in dem Wasser Salze aufgelöst werden; am interessantesten ist jedoch die Ausnahme hiervon, dass nämlich in allen solchen Fällen, in denen das betreffende Salz in der Lösung sich hydrolytisch spaltet, die Steighöhe ungewöhnlich gross wird.

E. Sommerfeldt.

---

144. Über die Ursache des Bindungsvermögens von Gesteinspulvern und die Plastizität der Tone von A. S. Cushman (Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 451—468. 1903). Um für das Bindungsvermögen von Gesteinspulvern ein möglichst präzises Mass zu gewinnen, presst der Verf. dieselben zunächst zu kompakten Massen durch bestimmte Drucke zusammen und schätzt aus der Widerstandsfähigkeit dieser Massen rückwärts die Grösse des Bindungsvermögens ab. Es zeigt sich, dass kolloidale Struktur, Plastizität und Bindungsvermögen zusammengehörige Eigenschaften sind, welche mit kristallinischer Struktur unvereinbar zu sein scheinen; daher wirken Beimengungen von kristallinischen Stoffen zu solchen, welche Bindungsvermögen besitzen, auf diese Eigenschaft nach den Erfahrungen des Verf. stets abschwächend. *E. Sommerfeldt.*

---

145. Über die Kristallisationsfähigkeit von Kalkspat, Schwerspat und Gips bei ungewöhnlich grosser Menge eingeschlossenen Quarzsandes von R. Delkeskamp (Zeitschr. f. Naturwiss. 75, 185—208. 1902). Der Verf. liefert eine zusammenfassende Beschreibung derjenigen Vorkommen von Kalkspat, Schwerspat und Gips, welche eine ungewöhnlich grosse Menge Quarzsandes eingeschlossen enthalten und trotzdem eine Unstetigkeit in dem Wachstum der Kristallindividuen nicht erfahren haben. Auch auf die Genese derartiger Mineralvorkommen wird eingegangen. *E. Sommerfeldt.*

---

146. Chemisch-geologische Untersuchungen über „Absorptionserscheinungen“ bei zersetzten Gesteinen von M. Dittrich (Mitt. d. bad. geolog. Landesanst. 4, 339—367. 1902). Von der früher gemachten Beobachtung ausgehend, dass bei der Verwitterung der Gesteine das Kali besonders widerstandsfähig gegen die Auslaugung durch Wasser ist, prüft der Verf. jetzt umgekehrt, ob bei der Einwirkung neutraler Salze die verschiedenen Verbindungen ungleich stark von dem Gesteinspulver adsorbiert werden. Hierbei zeigt sich zunächst, dass besonders Kalisalze nicht eigentlich adsorptionsartig, sondern „chemisch“ gebunden werden, da dieselben sich nicht leicht aus dem Gestein wieder entfernen lassen. Die Einwirkungsstärke neutraler Salze erwies sich als nur abhängig von der Base, als unabhängig von der Säure, scheint also eine Ionenreaktion zu sein; bei der Kaliaufnahme gelang dem Verf. der direkte Nachweis, dass um eine dem angelagerten K äquivalente Menge Ca und Mg das Gestein ärmer wurde, und dass letztere vermutlich zur Bildung wasserhaltiger Aluminate von Kalzium und Magnesium verbraucht wird. *E. Sommerfeldt.*

---

147. Über die Festigkeit des Glases von B. Galitzin (Bull. de l'Acad. Imp. de Sc. de St. Pétersbourg [5] **16**, 1—29. 1902). Die Abhandlung enthält im theoretischen Teil aus der Elastizitätstheorie abgeleitete Formeln über die Festigkeit des Glases, aus welchem in Verbindung mit den Versuchsergebnissen des zweiten Teils folgt, dass ein zylindrisches Glasrohr nicht durch Vergrösserung der Wandstärke beliebig widerstandsfähig gegen Druckwirkung gemacht werden kann, sondern höchstens einen Druck von 623 Atmosphären aushalten kann, mag es so dickwandig sein, wie es wolle. Abgesehen von diesem äussersten Grenzwert ist eine einfach mathematische Beziehung zwischen der Festigkeit und Röhrendicke aus den Versuchen des Verf., welche an 99 verschiedenen Röhren angestellt wurden, nicht erkennbar. Die Festigkeit erwies sich als unabhängig von der Geschwindigkeit der im Innern des Rohres vor sich gehenden Drucksteigerung.
E. Sommerfeldt.

---

148. Die Brechungsindizes bei dem kritischen Punkt von B. Galitzin und J. Wilip (Rapp. prés. au Congrès intern. de Physique à Paris en 1900, 14). Die Verff. haben zwei Methoden ausgearbeitet, um bei der kritischen Temperatur die Brechungsindizes von Flüssigkeit und Dampf direkt zu messen, und es so ermöglicht, die Annahme zu prüfen, ob bei verschwindendem Meniskus wirklich überall der Brechungsindex gleich wird und nicht etwa nur in der nächsten Umgebung des Meniskus. Bei der einen Methode wirkt die Röhre, welche die Versuchssubstanz enthält, selbst als Zylinderlinse, und es wird durch mikrometrische Messung an einer vorher geeichten Skala die Lichtbrechung bestimmt, bei der andern wurde ein sehr spitzwinkliges Prisma in der Röhre verschiebbar angebracht und das Ablenkungsverfahren benutzt. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit der den Zusammenhang zwischen Dichte und Brechungsexponenten ausdrückenden Lorentzschen Formel. *E. Sommerfeldt.*

149.. Radium in Schlaggenwald von J. Hoffmann (Zeitschr. f. prakt. Geol. 12, 123—127. 1904). Ausgehend von der Vermutung, dass im Erzgebirge Joachimsthal nicht die einzige radiumführende Minerallagerstätte sei, untersuchte

der Verf. die in dem benachbarten sächsischen Fundort Schlaggenwald vorkommenden Mineralien und stellte Radioaktivität bei folgenden derselben fest: Kalkuranit, Uranpecherz, Kupferuranit und Uranblüte; in geringerm Masse vielleicht auch bei Uranocker, Uranotil und Gummit. Jedoch lässt der Verf. die Frage offen, ob nicht die letztgenannten Mineralien geringen Beimengungen von einem der erstern ihre sehr schwache Fähigkeit, die photographische Platte zu schwärzen, verdanken. *E. Sommerfeldt.*

---

150. Über die Abhängigkeit der Absorption des Lichts von der Farbe in kristallisierten Körpern von P. Ites (von der philos. Fakultät zu Göttingen gekrönte Preisschrift, 82 S. 1903). Der Verf. gibt (zum Teil unter Anschluss an J. Königsbergers photometrische Untersuchungen) ein recht zweckmässiges Verfahren an, um sehr kleine Kristallplatten spektrophotometrisch nach der Wildschen Methode zu untersuchen, und bestimmt für das sichtbare Spektrum die Absorption einer Reihe von verschiedenartigen Mineralien. Von allgemeinem Interesse ist unter anderm die Bestätigung der Regel, dass bei der selektiven Eigenabsorption eines Kristalls die stärker gebrochene Welle auch stärker absorbiert wird. *E. Sommerfeldt.*

---

151. Über den elektrokalorischen Effekt beim Turmalin von R. Straubel (Göttinger Nachr. Math.-phys. Kl. 1902, 1—4). Der reziproke Vorgang zu der pyroelektrischen Erregung eines Kristalls mit polaren Achsen war zwar schon lange thermodynamisch berechnet, aber wegen der zu erwartenden kleinen Effekte noch nicht experimentell verfolgt worden. Der Verf. stellte nun senkrecht zur Achse geschnittene Turmalinplatten so in ein elektrisches Feld, dass die Kraftlinien erstens vom analogen zum antilogen Pol, oder zweitens entgegengesetzt verliefen. In Übereinstimmung mit der Theorie liess sich (durch Messung mit Thermoelementen am Galvanometer) im ersten Falle eine Erwärmung, im zweiten eine Abkühlung konstatieren, deren Wert auch zum mindesten der Grössenordnung nach mit der Theorie übereinstimmen. *E. Sommerfeldt.*

---

152. Experimentaluntersuchungen über die Konstitution der Kristalle von A. E. Tutton (Roy. Inst. of Great Britain 1—10. 1902). Es wird ein anschauliches Bild von den Hauptresultaten der umfangreichen Untersuchungen geboten, welche der Verf. über die rhombischen Sulfate und Selenate der Alkalimetalle, sowie über die monoklinen sehr fest hydrierten Doppelsalze der Sulfate zweiwertiger Metalle mit denen der Alkalimetalle (bzw. der analogen Selenate) angestellt hat (vgl. **37**, 755). Auch eine leicht verständliche Beschreibung der vom Verf. angewandten Untersuchungsmethoden wird hinzugefügt. Da über die ungemein zahlreichen Einzelergebnisse der frühern einschlägigen Arbeiten des Verf. leicht die allgemeinen Gesichtspunkte dieser Studien vergessen werden konnten, ist es sehr dankenswert, dass die Bedeutung derselben für die molekulartheoretischen Probleme vom Verf. hier ausführlich behandelt wird. *E. Sommerfeldt.*

---

153. Die regelmässigen Verwachsungen von Mineralien verschiedener Art von O. Mügge (Neues Jahrb. f. Min., Beil. **16**, 335—375. 1903). Die regel-

mässigen Verwachsungen von Kristallsubstanzen verschiedener chemischer Zusammensetzung sind durch ihre Beziehungen zum Isomorphismus von physikochemischem Interesse; der Verf. liefert nun eine sehr vollständige und kritisch durchgearbeitete Übersicht über sämtliche hierher gehörigen Beobachtungen an Mineralien, was um so verdienstvoller ist, als es an einer Zusammenstellung der ungemein weit verstreuten Literatur auf diesem Gebiet gänzlich mangelte. Es zeigt sich, dass die Fähigkeit zu orientierten Verwachsungen sehr viel verbreiteter ist als diejenigen zur Mischkristallbildung; jedoch scheint auch erstere dadurch begünstigt zu werden, dass die Komponenten gleiche Atome oder Atomgruppen enthalten. Im übrigen prägt sich bei den regelmässigen Verwachsungen das mit der Annahme einer starken Oberflächenspannung an der Grenze flüssig-kristallin übereinstimmende Prinzip der kleinsten Oberfläche, sowie das Bestreben aus, annähernd übereinstimmende Kristallwinkel der beiden verwachsenden Individuen auch möglichst in analoge Lage zu bringen. *E. Sommerfeldt.*

---

154. Beiträge zur Kenntnis der chemischen Konstitution und der Paragenese der natürlichen Eisensulfate von R. Scharizer (Zeitschr. f. Kryst. **37**, 529—549. 1903). Der Verf. unterzieht zunächst das basische Eisensulfat Römerit einer sehr eingehenden Untersuchung und schliesst daran einige synthetische Versuche über die analoge zinkhaltige Verbindung „Zinkrömerit“, sowie analytische über das als „Ferropaladit“ bezeichnete natürliche Vorkommen von Eisensulfat ($FeSO_4\,1H_2O$). Dem Römerit wird abweichend von frühern Beobachtern die Formel $H_2\overset{III}{Fe_2}\overset{II}{Fe}(SO_4)_4(OH)_2 + 12H_2O$ zugeschrieben; die Entwässerungsversuche an der vom Verf. synthetisch dargestellten Substanz machen es wahrscheinlich, dass gerade der angegebene Teil des Wassers in molekularer Bindung befindlich anzunehmen ist. Auch die natürlichen Römeritvorkommen werden analysiert und zeigen genügende Übereinstimmung mit obiger Formel. *E. Sommerfeldt.*

---

155. Die Minimalablenkungen des Lichtes durch doppeltbrechende Prismen und die Totalreflexion der optisch zweiachsigen Krystalle von C. Viola (Zeitschr. f. Kryst. **37**, 358—369. 1903). Der Verf. berechnet die Bedingungen, unter welchen für ein aus kristallinischen Stoffen geschliffenes Prisma in der Stellung minimaler Ablenkung die Lichtbrechungsgesetze amorpher Körper gültig bleiben. Die hierfür hinreichende Forderung, dass der Einfalls- und Reflexionswinkel einander gleich sind, wird in zwei wesentlich verschiedenen Fällen erfüllt: erstens, wenn die äussere Mittellinie des Prismas in eine der optischen Symmetrieebenen des Kristalles zu liegen kommt; zweitens, wenn die innere Mittellinie des Prismas die Polarisationsrichtung der zur äussern Mittellinie senkrechten Welle ist.
E. Sommerfeldt.

---

156. Krystallographisch-optische Studien an den binären Komplexen, welche im chemischen Gleichgewichtssysteme: „Silbernitrat, Bernsteinsäurenitril und Wasser“ existenzfähig sind von F. M. Jaeger (Zeitschr. f. Kryst. **37**, 341—358. 1903). Der Verf. untersuchte die komplexen Verbindungen, welche aus den Komponenten Bernsteinsäurenitril und Silbernitrat bei Wasserzutritt nach Middelbergs und Schreinemakers Untersuchungen (z. B. **43**, 305) entstehen

können, kristallographisch und fand bemerkenswerte Analogie zwischen diesen Mittelgliedern:

$$[AgNO_3 + C_2H_4(CN)_2;\ 2AgNO_3 + C_2H_4(CN)_2;\ 4AgNO_3 + C_2H_4(CN)_2]$$

und den Komponenten. Und zwar stimmen die Kristallsysteme überein, ferner hängt die Änderung der topischen Achsenverhältnisse in regelmässiger Weise ab von der Änderung des Moleküls; auch in den recht vollständig untersuchten optischen Eigenschaften der Verbindungen bestehen Zusammenhänge zwischen denselben. *E. Sommerfeldt.*

---

157. **Achsendispersionsarten und ihre Bestimmung** von E. von Fedorow (Zeitschr. f. Kryst. **37**, 143—151. 1903). Optisch zweiachsige Kristalle zeigen bekanntlich im konvergenten polarisierten Licht ein Achsenbild, das bei geeigneter Orientierung von zwei hyperbelähnlichen dunkeln Balken durchsetzt ist; letztere weisen bei stark dispergierenden Substanzen farbige Säume auf. Der Verf. beobachtete nun, dass die Lichtintensität dieser Farbensäume für eine bestimmte Stellung ein Maximum, für eine dazu senkrechte ein Minimum ist, und benutzt diese Erscheinung zur Bestimmung unbekannter Kristalle. Wegen der sehr grossen Unterschiede, welche in bezug auf die Dispersion ungleiche Substanzen aufweisen können, erscheint in manchen Fällen diese Bestimmungsmethode recht zweckmässig. *E. Sommerfeldt.*

---

158. **Zur Physik des Vulkanismus** von C. Doelter (Sitzungsber. d. k. k. Akad. d. Wiss. math.-natur. Kl. zu Wien 1903. **112**, 681—705). Der Verf. diskutiert kritisch die verschiedenen Hypothesen über die Ursachen des Vulkanismus und folgert unter besonderm Anschluss an Tammanns thermodynamische Betrachtungen (vgl. z. B. **35**, 499), dass nicht durch die oft angenommene Volumenvergrösserung des erstarrenden Magmas, sondern durch das Freiwerden der bei hoher Temperatur im Magma gelösten Gase die vulkanischen Erscheinungen veranlasst werden. *E. Sommerfeldt.*

---

159. **Über die Verhältnisse zwischen dem Lichtbrechungsexponent und der Dichte bei einigen Mineralien** von H. Barvíř (Sitzungsber. d. Böhm. Ges. d. Wiss. zu Prag. 1904. 32 S.). Die bekannte Formel $\frac{n-1}{d} =$ Konst. (n Lichtbrechungsvermögen, d Dichte) sucht der Verf. durch Einführung einer weitern Hilfsgrösse zu verallgemeinern und für feste Körper anwendbar zu machen. Derselbe vermutet, dass sich die Mineralien in einzelne Reihen von ähnlich konstituierten Gliedern derart anordnen lassen, dass innerhalb der Reihen die Relation $\frac{n-x}{d} =$ Konst. ohne Wertänderung der Konstanten gilt. In der Tat gelingt es dem Verf., eine Anzahl von Fällen aufzuzählen, in denen diese Relation befriedigt wird *E. Sommerfeldt.*

---

160. **Kristallographische Untersuchungen einiger Benzolverbindungen** von G. Fels (Zeitschr. f. Kryst. **37**, 461—490. 1903). Der Verf. gibt von 17 Benzolderivaten die genauen kristallographischen Daten unter Anfertigung von perspektivischen Zeichnungen an, auch die spezifischen Gewichte werden grösstenteils bestimmt und die topischen Achsenelemente berechnet. Diese, sowie mehrere

Kristallisationsversuche in betreff der Bildung von Mischkristallen klären die Morphotropie- und Isomorphiefragen bei den untersuchten Verbindungen auf und sind daher auch von allgemeinem Interesse. *E. Sommerfeldt.*

---

161. **Chemisch-kristallographische Untersuchungen** von S. Stevanović (Zeitschr. f. Kryst. **37**, 257—266. 1903). Das einen besonders interessanten Fall von Dimorphie darbietende Thalliumpikrat (vgl. **38**, 175) wurde von dem Verf. in bezug auf die Kristallformen der beiden Modifikationen untersucht, sowie auf eine zu vermutende Isomorphie mit dem analogen Kalisalz, welche sich jedoch als fehlend erwies. Ferner werden von einer Reihe von Phosphaten, Arseniaten, Jodaten und mehrern organischen Verbindungen die kristallographischen und optischen Eigenschaften unter Berechnung der Achsenelemente und Beifügung von perspektivischen Kristallzeichnungen beschrieben. *E. Sommerfeldt.*

---

162. **Die Elemente der chemischen Kinetik mit besonderer Berücksichtigung der Katalyse und der Fermentwirkung** von G. Bredig (Separatabdr. aus Ergebnisse d. Physiol. I. Abt., herausgegeben von L. Asher und K. Spiro S. 137—212). In dieser Schrift hat der Verf. eine sehr beachtenswerte und, wie man aus der folgenden Inhaltsangabe ersehen wird, sehr reichhaltige Zusammenstellung der wichtigsten Gesetze, Theorien und Ansichten über die chemische Kinetik gegeben: Einleitung, Unterschied zwischen Auslösung (Keimwirkung) und Katalyse (Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit), negative Katalysatoren, Antikatalysatoren oder Paralysatoren, Autokatalyse, Einfluss der Temperatur, Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Druck, Gleichungen der chemischen Kinetik, Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Konzentration der reagierenden Stoffe, Feststellung der Ordnung einer chemischen Reaktion, Ermittlung der Geschwindigkeitskonstante k und der eventuellen katalytischen Beschleunigung β, Abhängigkeit der Beschleunigung von der Katalysatormenge, gleichzeitige Wirkung mehrerer Katalysatoren, Beziehung zwischen Gleichgewicht und Katalyse, Einfluss des Lösungsmittels auf die chemische Reaktionsgeschwindigkeit, kann die Ordnung n oder allgemeiner das Zeitgesetz einer chemischen Reaktion durch Zusatz des Katalysators geändert werden? die „Erklärungen" der Katalysen, Einleitung zur speziellen chemischen Kinetik der Enzyme, der kolloidale Zustand der Enzyme, Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Enzymreaktionen von der Substratkonzentration, Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Enzymmenge, die Umkehrbarkeit mancher Enzymreaktionen, die „falschen" Gleichgewichte und Grenzen der Enzymreaktionen, reversible Änderungen der Enzyme, irreversible Änderungen des Enzyms, Einfluss der Temperatur auf die Enzymwirkung, chemische Kinetik der Enzyminaktivierung, Unterstützung der Wirkung der Enzyme durch gewisse Stoffe: „Zymoexcitatoren" oder „Hilfstoffe", die Antikatalysatoren „Paralysatoren" oder „Gifte" der Enzyme, die Spezifität der Fermentwirkung, Schluss.

Wenngleich der Verf. sich vorwiegend an den Physiologen und physiologischen Chemiker richtet, dürfte namentlich der spezielle Teil der durch die bekannte Literaturkenntnis des Verf. ausgezeichneten Schrift auch für viele Leser dieser Zeitschrift von Interesse sein. *W. Böttger.*

---

163. Untersuchungen über das Ringsystem des Benzols von Hugo Kauffmann und Alfred Beisswenger (Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 562—570. 1903). Die Untersuchung betrifft die Erscheinung, dass farblose Verbindungen sich in konzentrierter Schwefelsäure farbig oder, falls es sich um farbige Verbindungen handelt, unter Vertiefung der Farbe lösen. Aus den farbigen Lösungen kann der farblose Stoff durch Zufügen von Alkohol, Äther oder Eisessig in unverändertem Zustande wiedergewonnen werden. Baeyer und Villiger, welche in dieser Richtung speziell sauerstoffhaltige Verbindungen untersucht haben, bringen die Erscheinung mit dem Übergang des Sauerstoffs aus dem zwei- in den vierwertigen Zustand in Zusammenhang und bezeichnen sie als Halochromie (Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1189 und 3013). Für die Versuche wurden zunächst Stoffe mit chromophoren Gruppen (NO_2 und CO) herangezogen, wobei sowohl ein Einfluss der Gruppen (die CO-Gruppe wirkt stärker als die NO_2-Gruppe), wie auch des Ringes deutlich hervortrat. Und zwar zeigen sich hier dieselben konstitutiven Einflüsse, welche das durch Teslaströme bewirkte Leuchten ändern. Halogene, Anhäufung von Nitrogruppen wirken schwächend. Ebenso die Aminogruppe im Gegensatz zu dem Verhalten gegen Teslaschwingungen, was mit der Vernichtung der auxochromen Gruppe infolge Salzbildung in Zusammenhang steht. — Die Verff. vermuten, dass das Auftreten der Färbung oder Farbvertiefung nicht auf eine Umlagerung, sondern auf die Bildung einer stärker absorbierenden Gruppe infolge der Reaktion mit konzentrierter Schwefelsäure zurückzuführen sei.

Auch bei Stoffen ohne chromophore Gruppe gehen Färbung und Leuchtvermögen parallel.

Mit Bezug auf den oben erwähnten Einfluss der Salzbildung auf das Auftreten der Färbung haben die Verff. noch weitere Versuche gemacht, die sich dahin zusammenfassen lassen, dass bei den Stoffen, die sauerer oder basischer Natur sind, auf Zusatz von Basen Farbvertiefung, auf Zusatz von Säuren Farbaufhellung eintritt, wenn durch die Salzbildung die chromophore Gruppe nicht geändert wird. *W. Böttger.*

---

164. Über die Hydrate der Salpetersäure von F. W. Küster (nach Verf. von Dr. Kremann; Chem. Zeitschr. 28, Nr. 12. 1904) und: **Über Orthosalpetersäure** von H. Erdmann (Zeitschr. f. angew. Chem. 1903, 1001). Der Vortrag des Herrn Küster auf der Naturforscherversammlung in Kassel ist in dem ursprünglichen Wortlaut abgedruckt worden aus Anlass der Mitteilung von Herrn Erdmann, welcher, auf zwei Auszüge über den Vortrag gestützt, die Küsterschen Angaben als unbegründet zurückwies.

Über den Tatsachenbestand ist zunächst zu erwähnen, dass Küster und Kremann die Erstarrungskurve von Wasser—Salpetersäuregemischen (von 0—100 Mol-% HNO_3) bestimmt haben. Aus der Gestalt der Kurve ergibt sich, dass es unzweifelhaft zwei feste Hydrate der Salpetersäure gibt, nämlich $HNO_3.3H_2O$ und $HNO_3.H_2O$, welche bereits von Pickering aufgefunden waren. Ferner wurde die Angabe von Erdmann, dass bei -15^0 eine Säure von der Zusammensetzung $N(OH)_5$ unverändert destilliere, einer sehr eingehenden Nachprüfung unterzogen. Es ergab sich, dass die unverändert destillierende Säure nahe 66% HNO_3 enthält und nicht 63·64%, wie es die Orthosäure verlangen würde. — Endlich sind diese Befunde noch durch Messungen des Leitvermögens, der innern Reibung und der beim Vermischen der Komponenten eintretenden Volumenänderungen er-

weitert worden. Auch hierbei ergaben sich nur Andeutungen für die Existenz der oben erwähnten Hydrate. Da die Erscheinungen an flüssigen Mischungen hervortreten, so ist zu schliessen, dass die Vereinigung sich auch auf den flüssigen Zustand erstreckt. Dem Trihydrat entspricht ein flacheres Maximum als dem Monohydrat. Daraus ergibt sich, dass das Monohydrat im flüssigen Zustande verhältnismässig weniger zerfallen ist.

Gegen diese Angaben, durch die die Existenz der von Erdmann beschriebenen Hydrate widerlegt wird, verwahrt sich nun Erdmann, indem er sich auf die früher veröffentlichten Messungen in betreff der Existenz der Orthosäure beruft. Wenn auch niemand daran gehindert werden kann, die eigenen Beobachtungen für die zuverlässigern zu halten, so dürfte Herr Erdmann für die Behauptung, dass die Küsterschen Angaben gar keinen Wert hätten, nunmehr doch kaum noch urteilsfähige Anhänger finden. *W. Böttger.*

---

165. Über die Chloride des Schwefels, insbesondere das Schwefeldichlorid von Otto Ruff und Georg Fischer (Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 418—433. 1903). Die Untersuchung gilt der Frage, ob, resp. unter welchen Bedingungen das Schwefeldichlorid als chemisches Individuum existiert. Zu diesem Zwecke wurden Schwefel—Chlorgemische mit 70, resp. 71·9 % *Cl* bei —10, resp. 0° durch Durchleiten eines CO_2-Stromes isotherm verdampft und die Zusammensetzung der übergegangenen und kondensierten Dämpfe wie des Rückstandes untersucht. Aus der graphischen Darstellung der Ergebnisse ist zu ersehen, dass die Zusammensetzung des Destillats und des Rückstands sich stetig ändern und bis 57 % *Cl* im Rückstande erheblich verschieden sind. Aus den mitgeteilten Zahlen können die Chlordrucke allerdings nicht ohne weiteres abgeleitet werden, da die Dissociation sich etwas anders gestaltete, und zwar chlorreichere Destillate erzielt wurden, wenn nach jeder Fraktion längere Zeit gewartet wird. Auch die Veränderung der Geschwindigkeit des durch die Flüssigkeit geleiteten Gasstroms modifiziert die Ergebnisse. Dies ist, wie die Verff. hervorheben, offenbar auf langsamern Verlauf der Reaktion, bei der Chlor geliefert wird, zurückzuführen. Ferner wurden die Schmelzpunkte von Schwefel—Chlorgemischen mit einem Chlorgehalte von 92·5—51·5 % *Cl* bestimmt. Die Maxima der Schmelzpunktskurve entsprechen den Verbindungen SCl_4 und SCl. Die Schmelzpunkte der Gemische mit einem Chlorgehalt um 68·9 % (SCl_2) liegen auf der kontinuierlich ansteigenden Kurve vom Schmelzpunkt des eutektiscken Gemisches mit ca. 60 % *Cl* bis zum Schmelzpunkt der Verbindung SCl_4.

Um schliesslich zu prüfen, ob das eutektische Gemisch nicht vielleicht das Dichlorid enthält, wurde der Erstarrungs- und Schmelzverlauf der eutektischen Mischung näher verfolgt. Es zeigte sich dabei keinerlei Unregelmässigkeit, die auf die Existenz des Dichlorids hingedeutet hätte.

In versuchstechnischer Beziehung ist das Verfahren von Interesse, nach welchem bei den Schmelzpunktsbestimmungen tiefe Temperaturen konstant erhalten wurden. Dies wurde erzielt, indem durch eine in Petroläther tauchende Röhre mit Hilfe eines Luftstroms flüssige Luft getrieben wurde. *W. Böttger.*

---

166. Untersuchungen über das Cer und Lanthan von W. Muthmann und K. Kraft (Lieb. Ann. **325**, 261—278. 1902). Die Verff. machen in dieser

Abhandlung eingehende Mitteilung über die Herstellungsweise von metallischem Cer und Lanthan, sowie über die Bildungsverhältnisse und Eigenschaften der Wasserstoff- (CeH_3 und LaH_3) und Stickstoffverbindungen (CeN, LaN) dieser Elemente. Im trockenen Zustande sind diese Verbindungen ziemlich stabil, dagegen zersetzen sie sich rasch bei Berührung mit feuchter Luft. Namentlich die Stickstoffverbindungen reagieren mit geringen Mengen Wasser unter so starker Wärmeentwicklung, dass die Porzellangefässe, in denen die Operation vorgenommen wird, zerspringen. Besonders interessant ist übrigens die Tatsache, dass sich beim Verbrennen von metallischem Lanthan an der Luft nicht nur Oxyd, sondern auch Nitrid bildet. Findet die Reaktion unterhalb 450° statt, so bildet sich anscheinend nur Nitrid. Die Entzündungstemperatur dieser Metalle im Sauerstoffstrome liegt erheblich niedriger als die von Magnesium und Aluminium.

F. Kellenberger und F. Kraft machen im Anschluss an die obige Arbeit (S. 279—281) Mitteilung über die spezifischen Wärmen der genannten Verbindungen. Zu den Versuchen wurde eine mit Hilfe einer Kautschukdichtung verschliessbare Messingkapsel benutzt. Die erhaltenen Werte sind:

CeH_3	0·0889	CeN	0·0723
LaH_3	0·0873	LaN	0·0727

Die damit berechneten Atomwärmen sind für Wasserstoff 2·15, resp. 2·16, für Stickstoff 4·87 und 4·85.

Ferner teilen W. Muthmann und E. Baur (S. 281—291) die Ergebnisse einiger Versuche über die Dissociation von LaH_3 und CeH_3 mit. Die Präparate wurden in Kupferschiffchen in einer glasierten Porzellanröhre erhitzt, die luftdicht mit einem Manometer in Verbindung stand. Die Temperatur wurde mit einer Thermokette bestimmt, deren eine Lötstelle sich in der Nähe des Schiffchens befand. Die Verff. schliessen aus ihren Versuchen, „dass die Einstellung des Gleichgewichts der Temperatur rasch folgt, dass aber das Gleichgewicht selbst nicht beharrt, sondern sich mit der Zeit verschiebt."

Aus den mitgeteilten Zahlen geht jedoch mit ziemlicher Sicherheit hervor, dass nicht zueinander gehörige Werte von Temperatur und Dissociationsdruck in Beziehung gesetzt sind. Dass die beobachteten Drucke nicht wirkliche Gleichgewichtsdrucke sind, geht besonders daraus hervor, dass die Abstände zwischen den für eine Temperatur (bei auf- und absteigendem Verlauf) gefundenen Drucke um so kleiner werden, je länger die Temperaturen an jedem Punkte der Kurve aufrecht erhalten wurden. Damit steht übrigens nicht die Tatsache in Widerspruch, dass bei sehr kleinen Zeitintervallen zwischen der Veränderung der Temperatur bei auf- und absteigendem Verlauf dieselbe Einstellung beobachtet wird. Offenbar entspricht dann die beobachtete Druckzunahme, resp. -abnahme bei Erhöhung oder Erniedrigung der Temperatur im wesentlichen der durch die Temperaturänderung bedingten Volumenänderung des Gases.

Der Ref. stimmt daher auch nicht ohne weiteres der Ansicht bei, dass damit eine kontinuierlich stattfindende Änderung der Molekularstruktur erwiesen sei, die anscheinend den Veränderungen von Kieselsäurehydrogel, kolloiden Lösungen oder Gläsern an die Seite zu stellen wäre. *W. Böttger.*

---

167. Beiträge zur Titration von hochmolekularen Fettsäuren von Aristides Kanitz (Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 400—404. 1903). Bekanntlich

lassen sich diese Stoffe wegen der unvollständigen Salzbildung infolge Hydrolyse in rein wässeriger Lösung nicht scharf titrieren. Der Verf. überwindet diesen Übelstand dadurch, dass er zu der Lösung der Säure eine gemessene Menge Alkohol zugibt und mit $^1/_{10}$ *NaOH* bis zum Eintritt der ersten stehenbleibenden Rosafärbung titriert, dann von neuem Alkohol zugibt (wodurch die Rötung verschwindet), wieder titriert u. s. f., bis bei der Titration nach aufeinanderfolgenden Zusätzen von Alkohol unter Berücksichtigung der für den Alkohol verbrauchten Base nur noch Differenzen von 0·02—0·03 ccm beobachtet werden. Wie die mitgeteilten Versuche mit Ölsäure und Palmitinsäure erkennen lassen, ist ein Zusatz von ca. 50% Alkohol ausreichend, um die Hydrolyse auf einen unmerklichen Betrag zu bringen. Amylalkohol ist übrigens erheblich wirksamer. Um Unsicherheiten beim Titrieren zu vermeiden, ist es ratsam, als Kriterium für hinreichenden Zusatz von Lauge die erste Rosafärbung anzunehmen. *W. Böttger.*

---

168. **Zur Frage nach der Isozimtsäure** von C. Liebermann (Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 176—183. 1903). Durch die Untersuchung wurde bezweckt, zu entscheiden, ob Iso- und Allozimtsäure identisch sind oder nicht, nachdem durch Michael Angaben über den Schmelzpunkt der Isozimtsäure gemacht worden sind, welche den frühern Beobachtungen des Ref. widersprechen. Der erneute, mit peinlicher Sorgfalt durchgeführte Versuch, Isozimtsäure in reiner Form zu isolieren, hat ein negatives Resultat ergeben, dagegen wurden Beobachtungen gemacht, die darauf hindeuten, dass Michaels Isozimtsäure für verunreinigte Allozimtsäure anzusehen ist. Die im Ostwaldschen Laboratorium bestimmte Affinitätsgrösse für die neu hergestellte Allozimtsäure ist 0·0162. Für Isozimtsäure war früher 0·0158 gefunden worden, so dass Ostwald die Identität von Iso- und Allozimtsäure für „nahezu zweifellos“ hält. — Anhangsweise stellt der Verf. die Argumente zusammen, die ihn bestimmen, die Existenz der früher erhaltenen Isozimtsäure dennoch nicht aufzugeben, und spricht den Wunsch aus, dass in den kleinern Lehrbüchern der organischen Chemie als Stereoisomeres der Zimtsäure nicht die (sicher sehr unbeständige) Iso-, sondern die sicher bekannte Allozimtsäure aufgeführt werde. *W. Böttger.*

---

169. **Vergleich der Drehungsvermögen von weinsauerm Methyl, Äthyl und n-Propyl bei verschiedenen Temperaturen** von T. S. Patterson (Journ. Chem. Soc. 85, 765—776. 1904). Ein Vergleich der Molekulardrehungsvermögen der Methyl-, Äthyl- und *n*-Propylester der Weinsäure bei derselben Temperatur liefert keine einfachen Verhältnisse; dies ist besonders der Fall bei niedrigen Temperaturen, wie folgende Tabelle der Verhältnisse der Molekulardrehungsvermögen zeigt.

n-Propyl- und Methylester der Weinsäure.

Temperatur	0	20	40	60	80	100	120°
Verhältnis	∞	8·06	5·26	4·38	3·96	3·69	3·58

Äthyl- und Methylester.

Temperatur	0	20	40	60	80	100	120°
Verhältnis	∞	4·33	3·12	2·77	2·62	2·52	2·51

Nun findet der Verf., dass beim Extrapolieren der Kurven, welche den Zusammenhang zwischen Molekulardrehungsvermögen und Temperatur darstellen, das Drehungsvermögen des Methyltartrats bei 0°, das des Äthyltartrats bei ungefähr — 34°, und das des n-Propyltartrats bei ungefähr — 60° verschwindet. Dem Ref. scheint es zweifelhaft, ob dieses Extrapolieren genau genug ausgeführt werden kann; z. B. für n-Propyltartrat liegen fünf Beobachtungen nur zwischen 17 und 98·5° vor, und doch extrapoliert der Verf. bis zu einer Temperatur von — 60°.

Der Verf. nimmt an, dass bei Temperaturen, bei denen das Drehungsvermögen Null wird, diese drei Verbindungen in korrespondierenden optischen Zuständen sind; d. h., dass für diese drei Verbindungen die korrespondierenden Temperaturen in bezug auf das Drehungsvermögen $T°$, $T - 34°$, bzw. $T - 60°$ sind. Ein Vergleich der Molekulardrehungsvermögen bei diesen korrespondierenden Temperaturen gibt folgende Resultate.

n-Propyl- und Methylester.

Temp. (n-Propylester)	—50	—40	—30	—20	—10	+0	+10	+20	+30	+40	+50	+60°
Temp. (Methylester)	+10	+20	+30	+40	+50	+60	+70	+80	+90	+100	+110	+120°
Verhältnisse der Drehungsvermögen	2·79	2·74	2·79	2·84	2·87	2·93	2·97	3·01	3·05	3·07	3·11	3·16

Äthyl- und Methylester.

Temp. (Äthylester)	—23·3	—13	—2·7	+7	+16·8	+26·7	+36·4	+46	+56	+65·7	+75·3	+85°
Temp. (Methylester)	+10	+20	+30	+40	+50	+60	+70	+80	+90	+100	+110	+120°
Verhältnis der Drehungsvermögen	2·05	1·96	1·98	1·99	2·03	2·08	2·10	2·14	2·17	2·18	2·20	2·26

In dieser Tabelle sind die korrespondierenden Temperaturen für den Äthylester nicht genau um 34° niedriger als diejenigen für den Methylester. Sie sind auf die Weise erhalten worden, dass verschiedene Punkte auf der Kurve für Methyltartrat mit Punkten, welche 60° niedriger liegen, auf der Kurve für n-Propyltartrat mittels einer geraden Linie verbunden worden sind. Diese Linien schneiden die Kurve für Äthyltartrat, und dadurch werden die korrespondierenden Temperaturen für diesen Ester gegeben.

Man sieht, dass die Verhältnisse der Drehungsvermögen jetzt sehr befriedigend sind. Die Addition von $2\,CH_2$ zu Methyltartrat erhöht das Molekulardrehungsvermögen auf einen mehr als zweifachen Wert, während dieselbe Addition zu Äthyltartrat das Drehungsvermögen auf das 1·41fache erhöht.

Der Verf. hat auch gefunden, dass festes Methyltartrat in zwei Formen existenzfähig ist; die unbeständige Form schmilzt bei 48° und ist in Wasser und Benzol viel reichlicher löslich als die beständige, welche bei 61·5° schmilzt.

T. S. Price.

---

170. Eine Wiederbestimmung des Atomgewichts des Rubidiums von E. H. Archibald (Journ. Chem. Soc. 85, 776—790. 1904). Die Hauptschwierigkeit in der Darstellung einer reinen Rubidiumverbindung liegt in der Entfernung von Spuren von Kalium und Cäsium. Der Verf. ist in der folgenden Weise ver-

fahren: Käufliches Rubidiumjodid wurde in das Dichlorjodid ($RbCl_2J$) umgewandetl; durch fraktioniertes Umkristallisieren dieses Salzes kann man alle Spuren von Kalium entfernen, wie durch Spektralanalyse bewiesen wurde. Von diesem kaliumfreien Salz kann man Cäsium dadurch entfernen, dass man entweder das Rubidiumchlorid mittels Chlorwasserstoffsäure wiederholt niederschlägt oder das Rubidiumhydrotartrat einer fraktionierten Kristallisation unterwirft. Mittels des so gereinigten Chlorids wurde das Atomgewicht des Rubidiums auf die Weise bestimmt, dass man das Chlor mit Silbernitrat niederschlägt und die zur vollständigen Fällung notwendige Silbermenge bestimmt, sowie die Menge des entstandenen Silberchlorids. Bestimmungen mit vier verschiedenen Präparaten ergaben die Zahlen 85·487, 85·494, 85·480, bzw. 85·488 ($O = 16$; $Ag = 107{\cdot}93$; $Cl = 35{\cdot}455$) für das Atomgewicht des Rubidiums.

Mit Rubidiumbromid sind die Zahlen 85·480, 85·486, 85·486, bzw. 85·481 ($Br = 79{\cdot}985$) erhalten worden.

Als Mittelwert dieser Zahlen bekommt man 85·485 für das Atomgewicht des Rubidiums. *T. S. Price.*

---

171. **Die Bildung von Perjodiden in Nitrobenzollösung.** Zweiter Teil: **Perjodide der Alkali- und Erdalkalimetalle** von H. M. Dawson und E. E. Goodson (Journ. Chem. Soc. 85, 796—807. 1904). Die frühern Versuche über die Perjodide, welche in Jod und Jodkalium enthaltenden Nitrobenzollösungen sich bilden (vgl. 42, 244), sind auf die Jodide der andern Alkalimetalle (*Na*, *Rb*, *Cs*, *Li*), und auf die der Erdalkalimetalle (*Sr* und *Ba*), und des Ammoniums und der substituierten Ammoniumradikale (Tetramethylammoniumjodid, Anilin- und Dimethylanilinhydrochlorid) ausgedehnt worden. Im allgemeinen stimmen die Resultate mit den schon für Jodkalium gefundenen überein, d. h., in Lösungen, die mit Jod gesättigt sind, werden Enneajodide ($M'J_9$ oder $M''J_{18}$) gebildet. Dies steht in Übereinstimmung mit der Tatsache, dass verschiedene Enneajodide gewisser substituierter Ammoniumradikale schon von andern Seiten isoliert worden sind. Die Jodide von *Au*, *Ag*, *Cu*, *Zn*, *Cd* und *Hg* bilden keine Perjodide. Jodwasserstoffsäure konnte nicht untersucht werden, da sie auf das Lösungsmittel reduzierend einwirkt. Auch die Bromide der Alkalimetalle bilden Perjodide in Nitrobenzollösung; im Falle der Chloride ist die Bildung nur eine geringe. Verbindungen von Jodlithium mit Nitrobenzol und *o*-Nitrotoluol, und von Natriumpentajodid mit Nitrobenzol sind von den Verff. isoliert worden. *T. S. Price.*

---

172. **Die Einwirkung von Radiumstrahlen auf die Haloide der Alkalimetalle** von W. Ackroyd (Journ. Chem. Soc. 85, 812—816. 1904). Nach dem Befund des Verf. verursacht die Einwirkung der Radiumstrahlen auf die Chloride der Alkalimetalle, mit Ausnahme des Lithiumchlorids, eine Farbeänderung derselben. Die Beobachtungen wurden in einem Dunkelzimmer ausgeführt. Die beobachteten Farben sind: *LiCl*, weiss; *NaCl*, orange; *KCl*, violett; *RbCl*, blaugrün; *CsCl*, grün.

Die Farben sind nicht beständig, und im Licht verschwinden sie mehr oder minder schnell. *T. S. Price.*

---

173. Dampfdichte des Hydrazinhydrats von A. Scott (Journ. Chem. Soc. 85, 913—918. 1904). Nach dem Befund von Curtius und Schulz (Journ. prakt. Chemie [2] 42, 529. 1890) ist die Dampfdichte des Hydrazinhydrats bei 100° normal; bei 170° ist diese Verbindung in Hydrazin und Wasser gänzlich dissociiert; aber bei noch höhern Temperaturen nimmt die Dampfdichte zu, bis sie grösser als bei 100° wird. Der Verf. hat die Bestimmung der Dampfdichte wiederholt und findet, dass das Verhalten des Hydrazinhydrats normal ist, und nicht, wie von Curtius und Schulz gefunden wurde, anomal. Bei 98·8° ist die Dichte 15·8 statt 25 (entsprechend N_2H_6O); bei 138° ist die Dissociation in N_2H_4 und H_2O vollständig, und bei noch höhern Temperaturen findet eine teilweise Zersetzung in Stickstoff, Ammoniak und Wasser statt, welches eine weitere Erniedrigung der Dampfdichte mit sich bringt. Es ist notwendig, die Luft in dem Victor Meyerschen Apparat mit Stickstoff zu verdrängen, sonst findet eine Oxydation des Hydrazins statt, und man bekommt falsche Resultate.

T. S. Price.

---

174. Die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs. Additive Verbindungen der Halogenwasserstoffsäuren und organischer Substanzen, und die höhern Valenzen des Sauerstoffs. Asymmetrischer Sauerstoff von E. H. Archbald und D. McIntosh (Journ. Chem. Soc. 85, 919—930. 1904). Folgende Verbindungen sind dargestellt worden: Aceton liefert das Hydrojodid, $(CH_3)_2CO.HJ$, das Hydrobromid, $(CH_3)_2CO.HBr$, und das Hydrochlorid, $[(CH_3)_2CO]_2 5HCl$. Mit Äther erhält man die Verbindungen $(C_2H_5)_2O.HJ$, $(C_2H_5)_2O.HBr$ und $(C_2H_5)_2O.5HCl$ Methyläther liefert auch $(CH_3)_2O.5HCl$. Äthylalkohol liefert $C_2H_5OH.2HJ$, $C_2H_5OH.2HBr$ und $C_2H_5OH.5HCl$.

Diese Verbindungen sind weisse Substanzen, welche man leicht aus den Lösungen in den entsprechenden flüssigen Halogenwasserstoffsäuren umkristallisieren kann; sie schmelzen bei Temperaturen zwischen —120 und —9°. Um sie darzustellen, mischt man die schon bis —80° abgekühlte organische Verbindung mit der flüssigen Halogenwasserstoffsäure; die Reaktion wird von einer ziemlich grossen Wärmeentwicklung begleitet.

Um diese Verbindungen durch graphische Formeln zu repräsentieren, nehmen die Verff. an, dass das Sauerstoffatom verschiedene Valenzen von vier bis zwölf besitzen kann; z. B.:

```
      Cl  H
        \/ Cl
(CH3)2C:O—H
        |  \Cl
        |  /H
(CH3)2C:O—Cl
        /\ \H
       H  Cl
```

und:

```
       Cl H
     H \ / Cl
        \|/
C2H5 \  |  / H
      > O <
C2H5 /  |  \ Cl
        /|\
    Cl / | \ H
       H  Cl
```

Die Verff. haben auch die Verbindung $\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix} > O < \begin{matrix} H \\ Br \end{matrix}$ dargestellt und weisen darauf hin, dass sie ein asymmetrisches Sauerstoffatom enthält.

T. S. Price.

---

175. Über Kraft und Stoffwechsel im Hochgebirge von Ferdinand Hueppe (Pflügers Arch. f. d. ges. Physiol. 95, 447—483. 1903). Populärwissenschaftlicher Vortrag, aus welchem besonders folgendes hervorgehoben sein möge. „Wie weit das ganze lebende Protoplasma als Enzym aufgefasst werden darf, wie weit die Enzyme im engern Sinne unter die Gruppe der auslösenden Reize oder der Katalysatoren fallen, ist noch zu untersuchen. Es ist entschieden verfrüht, dem jetzt beliebten Schlagworte zu Liebe jede Enzymwirkung ohne weiteres als Katalyse zu bezeichnen, da dieselben mit positiven Wärmetönungen verlaufen, ihre Wirkungen quantitativ begrenzt sind und vielfach von den spontanen Zersetzungen qualitativ abweichen." — Bei einem Rudertraining ermittelte Verf., dass bei stärkerer Eiweisszufuhr im Harne Harnstoff bis zu 25 %, Harnsäure bis zu 120 % und Phosphorsäure bis zu 80 % vermehrt auftraten. Also in ganz verschiedenen Verhältnissen. *A. Kanitz.*

---

176. Quantitative Untersuchungen über das Eindringen von Alkaloiden in lebenden Zellen. Ein Beitrag zur Kenntnis des Mechanismus der Alkaloidwirkung von Walter Straub (Vorläufige Mitteilung: Pflügers Arch. f. d. ges. Physiol. **98**, 1903, 233—241; ausführliche Mitteilung: Archivio di Fisiologia **1**, 55—78, 1903). Verf. wollte feststellen, wie ein Alkaloid, dessen Menge eben genügt, das Maximum einer charakteristischen Wirkung auszuüben, im vergifteten und in andern Organen verteilt ist, und ob durch oder bei seiner Wirkung das Alkaloid chemisch verändert wird, oder nicht. Seine Versuchsmethode gründet sich auf die von ihm entdeckte Tatsache, dass die Ventrikelmuskulatur des Herzens einer marinen Schneckenart (Aplysia limacina) das Maximum einer charakteristischen Wirksamkeit zeigt bei einer Veratrinmenge, welche noch an 30—50 Fröschen deutlich sichtbare Symptome erzeugt. Indem man die Wirkung auf das Herz durch Registrierung der isometrischen (Druck-)Kurven kontrolliert, die Veratrinmengen in den einzelnen Versuchen variiert und nach den Versuchen die Menge des Alkaloids im Organ und in dem damit verbundenen „Blute" durch Froschversuche bestimmt, kann man sich über die Vorgänge Aufklärung verschaffen. Es handelt sich bei den Versuchen um sehr kleine Alkaloidmengen, darum muss die „physiologische" Analyse an Stelle der chemischen treten (0·0000075 g Veratrin ruft bei einem Frosch von ca. 18 g noch scharf definierbare Symptome hervor). Das vom Verf. Gefundene ist in der Hauptsache folgendes: Das Veratrin verteilt sich im Aplysienherzen und in dem damit in Verbindung gebrachten Blute nicht so, wie es nach den Diffusionsgesetzen zu erwarten war, sondern wird in der Herzmuskel gespeichert. Es besteht ein bestimmtes Verhältnis zwischen dem gespeicherten Veratrin und dem im Blute gelösten, und zwar so, dass die im Blute gelöste Menge ein sehr geringer Bruchteil des Gespeicherten ist. Jedoch wird in keinem Falle alles Veratrin gespeichert, und es verbleibt immer ein Teil im Blute. Vergrössert man die Veratrinmenge, so steigt die Speicherung bis zu einem Maximum und bis zu einem Punkte auch die Wirkung. Jedoch erreicht die Wirkung eher ihr Maximum als die Speicherung. Ersetzt man das Blut, welches mit dem maximal veratringespeicherten Herzen in Verbindung steht, durch veratrinfreies Blut, so geht dem Teilungsverhältnis entsprechend ein Bruchteil des gespeicherten Veratrins in dasselbe hinüber. Die maximale Wirkung bleibt aber noch bestehen in Übereinstimmung mit der mitgeteilten Beobachtung, dass die maximale Wirkung früher eintritt als die maximale Speicherung. Bringt man aber immer neues

veratrinfreies Blut mit dem Herzen in Verbindung, so gehen immer neue Bruchteile des noch gespeicherten Veratrins darin über, dis Giftwirkung nimmt ab, und das Organ wird entgiftet. Durch diese Verhältnisse ist es also erklärlich, dass die Vergiftung schnell, die Entgiftung langsam vor sich geht. Der Vorgang ist ein reversibler, und Verf. findet, dass derselbe in Übereinstimmung mit Hüfners Ansicht über die CO-Ver- und -Entgiftung durch ein der Esterbildung analoges Reaktionsschema:

$$\text{Plasma} + \text{Giftlösung} \rightleftarrows \text{Giftplasma} + H_2O$$

begrifflich beherrschbar ist, wobei die Variable des physiologischen Vorgangs die Giftlösung ist; durch deren Konzentrationsänderung verläuft der Vorgang in der einen oder anderen Pfeilrichtung.

Nach Ansicht des Berichterstatters könnte man den Vorgang noch einfacher so auffassen: Das Alkaloid ist sowohl im Blute, wie in gewissen Zellen, eben in welchen seine Speicherung stattfindet, löslich, in den letztern sehr viel löslicher als in dem mit den Zellen unmischbaren Blute. Die Konzentrationen eines in zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten gelösten Stoffes, müssen nun immer in einem konstanten Verhältnisse zueinander stehen (Teilungsgleichgewicht). Angenommen, etwas Alkaloid steht im Teilungsgleichgewicht. Bringt man neues Alkaloid in das Blut, so wird davon so viel in die Zellen hinübergehen, bis das gestörte Gleichgewicht wieder erreicht ist. Man kann dieses Stören und Wiederherstellen des Gleichgewichts so oft wiederholen, bis die Zellen in bezug auf das Alkaloid gesättigt sind, die „maximale Speicherung" eingetreten, das Sättigungsgleichgewicht erreicht ist. Bringt man nun alkaloidfreies Blut mit den Zellen in Berührung, oder, was dasselbe ist, wird ein Teil des im Blute gelösten Giftes durch die Exkretionseinrichtungen des Körpers ausgeschieden, so wird dem gestörten Gleichgewicht entsprechend ein Teil des Alkaloids aus den Zellen ins Blut übergehen müssen, bis das Gleichgewicht wieder erreicht ist; durch weitere Entfernung eines Teils des im Blute gelösten Alkaloids kann dieses wieder gestört werden, und so fort. Der Vorgang des Entgiftens wäre also dem in der Chemie wohlbekannten Vorgange des Ausschüttelns analog. Durch solch eine physikalische Auffassung des Vorganges könnte man das hypothetische „Giftplasma", welches durch den hypothetischen Austritt von einer Molekel H_2O entstehen soll, umgehen. Diese Auffassung ergibt sich aus den bereits mitgeteilten Ergebnissen und steht auch mit den folgenden Befunden des Verf. nicht im Widerspruch.

Über den Zustand des gespeicherten Veratrins lässt sich nichts angeben. Verf. nimmt eine „spezifische Affinität" oder auch eine „elektive Aufnahmefähigkeit" der Zellen, in welchen die Speicherung stattfindet, an. Auch meint er, dass man annehmen könnte, dass das gespeicherte Alkaloid als feste Lösung in den Zellen anwesend ist; jedenfalls wurde nach den Versuchen das Veratrin vollständig wiedergefunden. Narkotisiert Verf. durch Chloroform oder CO_2 das Aplysienherz, so tritt im ersten Falle gar keine, im zweiten nur eine unwesentliche Speicherung des Veratrins auf, also ist für die Speicherung und demzufolge auch „für das Auftreten einer spezifischen Vergiftung das Fortbestehen der spezifischen Tätigkeit der aufnahmefähigen Zellen Bedingung." Andere Alkaloide, Strychnin und Kurarin, waren auf das Aplysienherz unwirksam. Strychnin wird gespeichert, aber zerstört, Kurarin kaum gespeichert und nicht zerstört. Also während ohne Speicherung keine Wirkung ausgeübt wird, kann trotz Speicherung eine Wirkung unterbleiben.

A. Kanitz.

177. Beiträge zur Kenntnis der aus der Zelle höher organisierter Tiere isolierten, gärungserregenden Enzyme von Julius Stoklasa (S. A. a. d. Zentralbl. f. Physiol. Nr. 17, 1—12. 1903). Verf. betont, dass das Enzym, welches durch schnelle Alkohol—Ätherfällung aus den durch seine Methode (zerkleinern und auspressen verschiedener Tierorgane unter einem Druck von 200—350 Atmosphären) erlangten zellenfreien Presssäften erhalten wird, auch unter den grössten Kautelen behufs Vermeidung der Bakterieninfektion, Glykose, Fruktose, Galaktose, Saccharose, Maltose und Laktose vergärt.

Der Berichterstatter möchte auf die biologisch gewiss bemerkenswerte Tatsache hinweisen, dass das von ganz verschiedenen Organen, wie z. B. Lunge und Muskel, erhaltene Enzym neben den Monosacchariden auch verschiedene vergärbare Disaccharide vergärt, deren Vergärung nach zymotechnischer Ansicht erst ihre Hydrolyse in Monosaccharide durch die betreffenden Enzyme (Invertase, Maltase, Laktase) vorausgehen muss. Somit müsste man eine der beiden Annahmen machen: Entweder die verschiedenen Organe des Tierkörpers enthalten mehrere der hydrolysierenden Enzyme, welche Disaccharide in Monosaccharide überführen (z. B. nach den Versuchstabellen des Verf. die Muskeln, Invertase, Maltase und Laktase, die Leber, Invertase und Laktase), oder Verfassers Enzym vergärt die Disaccharide ohne vorhergehende Hydrolyse. *A. Kanitz.*

---

178. Die Kohlehydratverbrennung in den Muskeln und ihre Beeinflussung durch das Pankreas. I. Mitteilung von Otto Cohnheim (Zeitschr. f. physiol. Chem. **39**, 336—349. 1903). Verf. findet, dass, während die nach einer Modifikation der Buchnerschen Methode erhaltenen Presssäfte von Muskeln und vom Pankreas, jeder allein, Glykose nicht spalten, sie es aber zusammen tun.

A. Kanitz.

---

179. Ein Beitrag zu Cohnheims „Kohlehydratverbrennung in den Muskeln und ihre Beeinflussung durch das Pankreas"; zugleich eine Gegenkritik von Eugen Šimáček (S. A. a. d. Zentralbl. f. Physiol. Nr. 17, 1—9. 1903). Verf. verwahrt sich gegen Cohnheims Behauptung, dass es ihm nicht gelungen sei, aus dem Pankreas ein Enzym zu erhalten, welches Glykose spaltet; auch führt er neue Beobachtungen zur Stütze seiner frühern Resultate an und bekämpft Cohnheims (vgl. vorhergehendes Referat) entgegengesetzten Resultate.

A. Kanitz.

---

180. Beiträge zur Energetik der Ontogenese. Zweite Mitteilung: **Über den Verbrauch an chemischer Energie während der Entwicklung von Bakterienkulturen** von F. Tangl (Pflügers Arch. f. d. ges. Physiol. **98**, 475—489. 1903). Mit der Berthelot-Mahlerschen kalorimetrischen Bombe wurde die chemische Energie einer bestimmten Menge sterilisierter Nährbouillon bestimmt und die Bestimmung mit der gleichen Menge derselben Flüssigkeit wiederholt, nachdem darin sich Reinkulturen von Bakterien eine bestimmte Spanne Zeit entwickelt haben. Die sich dabei ergebende Differenz ist bei verschiedenen Bakterienarten eine verschiedene. *A. Kanitz.*

---

181. Beiträge zur Energetik der Ontogenese. Dritte Mitteilung: **Über den Energieumsatz des Seidenspinners während der Entwicklung im Ei und**

während der Metamorphose von K. Farkas (Pflügers Arch. f. d. ges. Physiol. **98**, 490—547. 1903). In kurzem Auszug nicht wiederzugeben. *A. Kanitz.*

---

182. **Beiträge zu unserer Kenntnis über die Wirkung der Enzyme.** I. Teil: **Der Einfluss von Elektrolyten auf die Wirkung des amylolytischen Ferments.** II. Teil: **Der Einfluss von Elektrolyten auf die Wirkung des Invertins** von Sidney W. Cole (Journ. of Physiol. **30**, 202—220 und 281—289. 1903/4). Es wurde der Einfluss von einigen Säuren und verschiedenen Neutralsalzen auf die Wirksamkeit von möglichst reinem Ptyalin und Invertin untersucht. Die verschiedenen Wirksamkeiten erklärt Verf. durch eine Hypothese, wonach alle Anionen, mit Ausnahme von Hydroxyl, die Wirkung dieser Enzyme beschleunigen, dagegen alle Kationen ihre Wirkung hemmen sollen. Die beschleunigende Fähigkeit der Anionen soll von der Natur der zu ihnen gehörenden Säure abhängen, und zwar so, dass die Anionen der starken Säuren die grösste Beschleunigung ausüben, die zu den schwachen Säuren Gehörenden eine geringere.

A. Kanitz.

---

183. **Besteht ein Antagonismus zwischen Alkaloiden und Salzen?** von Martin H. Fischer (Americ. Journ. of Physiol. **10**, 345—351. 1904). Da nach den grundlegenden Untersuchungen von Jacques Loeb (vgl. **44**, 381 und **48**, 746) zwischen gewissen verschiedenwertigen Kationen (namentlich $Na^{\cdot}$ und $Ca^{\cdot\cdot}$) in ihrer Wirksamkeit bei verschiedenen biologischen Vorgängen ein Antagonismus besteht, untersuchte Verf., ob dieses auch der Fall sei für Alkaloide und Ionen. Bei Strychnin und $Ca^{\cdot\cdot}$, sowie bei Strychnin und folgenden Elektrolyten, wie Natriumcitrat, oder Chlormagnesium, oder Chlorbaryum, ergaben die mit Kaninchen und Fröschen ausgeführten Versuche vorläufig negative Resultate. *A. Kanitz.*

---

184. **Der Einfluss von Calcium und Baryum auf die Harnabsonderung.** Vorläufige Mitteilung von John Bruce Mac Callum (University of California Publications, Physiology **1**, 81—82. 1904). $CaCl_2$ in den Kreislauf gebracht, unterbindet bei Hunden und Kaninchen die Harnabsonderung fast gänzlich. Der durch intravenöse Einführung von Diuretika sehr vergrösserte Harnstrom hört auf, wenn gleichzeitig etwas $CaCl_2$ mit einverleibt wird. $BaCl_2$ steigert in sehr kleinen Mengen die durch $NaCl$ hervorgerufene Diurese, grössere Mengen davon hemmen dagegen den Harnstrom. *A. Kanitz.*

---

185. **Über die Hervorrufung und Unterdrückung von Glykosurie durch Elektrolyte beim Kaninchen.** Vorl. und zweite Mitteilung von Martin H. Fischer (University of California Publications, Physiology **1**, 87—113. 1904). Vom Standpunkte der allgemeinen Chemie dürfte folgendes interessieren. Während es Külz (vgl. u. a. Pflügers Arch. **96**, 313) gelang, durch intravenöse Einführung sehr grosser Mengen einer 1%igen Lösung von Natriumchlorid Glykosurie beim Kaninchen hervorzurufen, gelang es ihm nicht mit einer 1%igen Natriumbromid- oder Natriumjodidlösung, wobei dagegen *Na*-Carbonat, *Na*-Acetat, *Na*-Valerianat, *Na*-Succinat positive Resultate ergaben. Da Verf. gefunden hat, dass zur Hervorrufung der Glykosurie eine bestimmte Menge einer nicht unter $m/6$ *Na*-Chlorid-

lösung erforderlich ist, nimmt er an, dass Külz' negative Resultate mit 1%iger *Na*-Bromid-, resp. *Na*-Jodidlösung daher rühren, dass die 1%igen Lösungen für diesen Zweck zu verdünnt sind. Parallelversuche mit $m/6$ $NaCl$, $m/6$ $NaBr$, $m/6$ NaJ, also äquimolaren Lösungen, ergaben auch, dass alle drei Salze nach gleicher Zeit Glykosurie hervorrufen.

Die Ca''-Ionen zeigen auch bei diesem physiologischen Vorgange ihre antagonistische Wirksamkeit gegenüber den $Na^{\cdot}$-Ionen, da, wenn Verf. mit der Lösung eines Natriumsalzes auch eine kleine Menge $CaCl_2$ in den Kreislauf einführte, keine Glykosurie eingetreten ist, resp. die bestehende aufhörte. *A. Kanitz.*

---

186. I. Über eine neue Methode der quantitativen Pepsinbestimmung nebst Bemerkungen über die Tryptophanreaktion und das Plasteïn bildende Ferment. II. Über das Alkalibildungsvermögen und die Titration der Magensäfte von Franz Volhard (S. A. a. d. Münchener med. Wochenschr. Nr. 49 und 50, 1—16. 1903). I. Wird eine Kaseïnlösung mit Pepsin verdaut, so lässt sich umsoweniger Kaseïn mittels Natriumsulfat ausfällen, je länger die Verdauung stattgefunden hat. Wägt man die jedesmal fällbaren Kaseïnmengen, so kann man sich dadurch ein Bild über den Vorgang machen. „Statt die Niederschläge, deren Auswaschen schon sehr mühsam und zeitraubend ist, zu wägen," untersuchte Verf. „das Filtrat und nahm an, dass dieses um so sauerer werden müsste, je mehr Kaseïn peptonisiert und als salzsaures Pepton, nicht mehr durch Na_2SO_4 fällbar, durch das Filter ging."

II. Bei den so ausgeführten Versuchen macht Verf. die Beobachtung, dass die durch Titration erhaltenen „Aciditätswerte" verschieden sind, je nachdem er Phenolphtaleïn, oder Azolithmin, oder Alizarin als Indikator verwendet. Diese Unterschiede sind um so grösser, je länger die Verdauung vor sich gegangen ist. — Hier anknüpfend, werden die Titrationsmethoden des Magensaftes durchgesprochen. Es ist sehr zu bedauern, dass an Stelle der zwecklosen Titrationen sich nicht die Bestimmung der Wasserstoffionkonzentration der Magensäfte mit Hilfe irgend einer physikalisch-chemischen Methode eingebürgert hat. Wenigstens hätte man da ein wohldefiniertes, eindeutiges Datum, und die Ausführung ist nicht schwerer, als manche der jetzt beliebten Bestimmungsmethoden. Die von F. A. Hofman schon im Jahre 1889 (Zentralbl. f. klin. Med. Nr. 46, 1889) nach einer Anregung von W. Ostwald ausgearbeitete Zuckerinversionsmethode ist jedoch unbeachtet geblieben. *A. Kanitz.*

---

187. Über künstliche Umwandlung von Albumin in Globulin von Leopold Moll (Hofmeisters Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **4**, 563—577. 1903). Bei 56—60° und alkalischer Reaktion geht ein Teil sowohl des Serumalbumins, wie der Sera verschiedener Tierarten erst in Pseudoglobulin, dann in Euglobulin über. Bewiesen wird dies neben der Änderung der Löslichkeit durch die ausgeführten Schwefelbestimmungen. Nach K. A. H. Mörner enthält das Albumin wesentlich mehr Schwefel als das Globulin. Hier liess sich dasselbe feststellen. Bei Körpertemperatur verhalten sich das kristallisierte Serumalbumin und die Sera verschieden, indem ersteres in Globulin überführbar ist, nicht aber die letztern. Zu der Umwandlung ist die Gegenwart der Hydroxylionen unbedingt notwendig. Die daraufhin untersuchten Carbonate, Phosphate und Bicarbonate der

Alkalimetalle wirkten in $^1/_{132}$-norm. Lösung etwa gleich stark, jedoch schwächer als die betreffenden Hydroxyde, obzwar der Unterschied nicht sonderlich gross ist. Der Berichterstatter möchte aus den Resultaten die Folgerung ziehen, dass zur Überführung jedenfalls nur eine sehr geringe Konzentration der Hydroxylionen erforderlich sein wird, denn sonst hätte die Bicarbonatlösung, deren Hydroxylionkonzentration ausserordentlich gering ist (vgl. Bodländer **35**, 23), dazu nicht genügen können. Es wurde noch beobachtet, dass manche Elektrolyte, besonders Ammoniumsalze, die Umwandlung hemmen. Verf. stellt weitere Untersuchungen in Aussicht. *A. Kanitz.*

---

188. Über die Hydroxylionen des Blutes von Rudolf Höber (Pflügers Arch. f. d. ges. Physiol. **99**, 572—593. 1903). Verf. hatte schon früher (vgl. **36**, 639) die Wasserstoffkonzentrationskette zur Bestimmung der OH'-Ionenkonzentration des Blutes angewendet, indem er aus defibriniertem Rinderblut einer bekannten Säure-, bzw. Basenlösung und Wasserstoffelektroden unter Dazwischenschaltung eines indifferenten Elektrolyten ($NaCl$) eine Kette zusammenstellte und aus der gefundenen E. K. die OH'-Ionenkonzentration berechnete. Um den im Blute gelösten depolarisierenden Sauerstoff herauszutreiben und die platinierten Platinelektroden mit Wasserstoff gesättigt zu erhalten, hatte er lange Zeit (bis zu 18 Stunden) Wasserstoff durch die Kette streichen lassen. Dadurch wird aber das Kohlendioxyd aus dem Blute entfernt und das Hydrolysegleichgewicht in dem Sinne verschoben, dass die OH'-Ionenkonzentration künstlich erhöht wird. Diesen Fehler zu vermeiden, leitet Verf. nun ein Gemisch von Wasserstoff und CO_2 durch die Kette. Es musste zunächst festgestellt werden, wie sich eine derartige Elektrode verhält. Nach Hoeper (**34**, 507) war bekannt, dass CO_2 gegen $^1/_{10}$-norm. Salzsäure ein Potential von -0.91, und ein Gemisch von CO_2 und CO ein „Mischpotential" gibt. Statt des erwarteten „Mischpotentials" zeigten die Messungen, dass noch bei 80 % CO_2 und 20 % Wasserstoff die Elektrode sich so verhält, wie eine reine Wasserstoffelektrode unter vermindertem Druck. Das CO_2 ist in diesem Falle nur Verdünnungsmittel. Dagegen bekam auch Verf. mit reinem CO_2 einen bedeutenden Potentialsprung. Woraus dieses verschiedene Verhalten erklärbar wird, lässt sich nicht angeben. Die unter verschiedenen Mischungsverhältnissen von CO_2 und Wasserstoff bestimmten OH'-Ionenkonzentrationen des Blutes führten zum Resultate, dass die OH'-Ionenkonzentration bei Steigerung der CO_2-Spannung von 0 bis 0·6 Atm. von $52 . 10^{-7}$ auf $0{\cdot}21 . 10^{-7}$ g-Ion im Liter zurückgeht. Bei den physiologisch wichtigsten Spannungen den des arteriellen und des venösen Blutes (0·028 bis 0·054 Atm.) findet man $1—2 . 10^{-7}$. Also ist defibriniertes Blut unter physiologischer CO_2-Spannung und Zimmertemperatur neutral. Nimmt man, wie die Physiologen es tun, an, dass die Alkalität des Blutes vom Natriumbicarbonat herrührt, und rechnet man die OH'-Ionenkonzentration des Bicarbonats unter verschiedenen CO_2-Druck, anlehnend an Bodländer (**35**, 23) aus, so hat die danach gezeichnete Kurve annähernd dieselbe Gestalt, wie die, welche man aus den beim Blute gefundenen OH'-Ionenkonzentrationen zeichnen kann. In beiden Fällen sinkt schon bei sehr kleinen CO_2-Spannungen die OH'-Ionenkonzentration enorm, um nachher von ganz bedeutenden CO_2-Spannungszunahmen kaum weiter beeinflusst zu werden. Durch Beimischung von Hirudin ungeronnen erhaltenes Blut besitzt die gleiche OH'-Ionenkonzentration wie defibriniertes. Blutserum hat dagegen eine etwas kleinere.

Zu der schönen Untersuchung wäre nur zu bemerken, dass Verf. gelegentlich der Diskussion seiner Resultate bei der Angabe, dass das Blut bei 0 Atm. CO_2 ca. 50 . 10^{-7} g-Ion Hydroxyl im Liter enthält, in den Fehler zurückfällt, welchen er vermeiden wollte; indem er ja diese Zahl eben nach langem Durchleiten von Wasserstoff + 0 % CO_2, also reinem Wasserstoff erhält, und demzufolge die gefundene OH'-Ionenkonzentration nicht die des Blutes, sondern des durch das Heraustreiben des CO_2 aus dem Blute entstandenen Natriumcarbonats ist. Beschickt man die Elektrode nur mit Wasserstoff, ohne weiteres Durchleiten (vgl. folgendes Referat), so findet man nur 2—3 . 10^{-7}. *A. Kanitz.*

---

189. Über die Konzentration der Hydroxylionen des Blutserums von G. Farkas (Pflügers Arch. f. d. ges. Physiol. **98**, 551—577. 1903). Verf. erhält mittels einer etwas abweichenden Versuchsanordnung, unter Anwendung von reinen Wasserstoffelektroden, fast dieselben Resultate, welche Höber (vgl. vorhergehendes Referat) mit Wasserstoff + CO_2-Elektroden erhalten hat. Er weist durch vergleichende Messungen nach, dass das Durchleiten des Wasserstoffs nicht notwendig ist, da der im Blute gelöste Sauerstoff die elektromotorische Kraft nicht beeinflusst. Durch Messung der Kette bei 40° ergibt sich, dass Blutserum auch bei Körpertemperatur neutral ist. *A. Kanitz.*

---

190. Eine neue Methode zur Bestimmung der Reaktion des Blutes von P. Fraenkel (Pflügers Arch. f. d. ges. Physiol. **96**, 601—623. 1903). Verf. bestimmt die Reaktion des Blutes mittels einer ähnlichen Kette wie Höber, ersetzt aber die Platinwasserstoffelektroden mit Palladiumwasserstoffelektroden, um dadurch das beständige Durchleiten des Wasserstoffs zu umgehen. Dieses ist möglich wegen des bekannten, grossen Absorptionsvermögens des Palladiums für Wasserstoff, und weil durch Versuche festgestellt werden konnte, dass, obzwar die Lösungstension dieser Elektroden keine bestimmte ist, dieselbe jedoch bei beiden Elektroden mit der Zeit gleichmässig abnimmt. Auch nach den Versuchen des Verf. ist Blut und Blutserum eine neutrale Flüssigkeit. *A. Kanitz.*

---

191. Über Analogien der Wirkungen kolloidaler Kieselsäure mit den Reaktionen der Immunkörper und verwandter Stoffe von K. Landsteiner und N. Jagič (S. A. a. d. Wiener klin. Wochenschr. 1904, Nr. 3). Eine durch Verseifen von Kieselsäureäthylester dargestellte kolloidale Kieselsäure agglutiniert in äusserst geringer Konzentration Blutkörperchen, ähnlich wie die organischen Agglutinine. Verff. fanden als untere Grenze der Wirksamkeit bei einer 25%igen Kaninchenblutaufschwemmung 0·0005—0·0001 pro Mille Kieselsäure, während für kieselsaures Natrium A. Siegfried 0·1 pro Mille als untere Grenze angibt. — „Der Zusatz einer sehr verdünnten Lecithinlösung vermag bei Blutkörperchen, die durch Kieselsäure agglutiniert wurden, Hämolyse hervorzurufen." *A. Kanitz.*

---

192. Über den Mechanismus der Sauerstoffversorgung des Körpers von A. Loewy und N. Zuntz (Arch. f. Anat. und Physiol., Physiol. Abt. 1904, 166—216). Die Vorgänge beim Sauerstoffaustauch von Blut- und Lungenluft, bzw.

Blut und Gewebe zeigen gegenüber dem, was man nach der von Hüfner (in 1891) gefundenen, geringen Dissociationsspannung des Oxyhämoglobins erwarten sollte, wesentliche Unterschiede. Um den Verhältnissen näher zu kommen, untersuchten die Verff. zunächst von neuem die Dissociationsspannung des Oxyhämoglobins unter der Annahme, dass die Lösungsmittel, Konzentration usw. auf die Dissociationskurve von Einfluss sein müssen, und verglichen die Resultate mit den an deck-, bzw. lackfarbenen Blute direkt erhaltenen Resultaten. Die Notwendigkeit solcher Versuche ergibt sich schon daraus, dass nach Bunge bei 100 Gewichtsteilen Blutkörperchen, auf 63 Teile Wasser 26 Teile Hämoglobin fallen, es sich also um eine 41%ige Lösung handelt. Die Bestimmungen, wobei das Blut, bzw. die Hämoglobinlösung mit einem Gemisch von Sauerstoff und Stickstoff geschüttelt wurde, und die aufgenommene Sauerstoffmenge durch Entgasen in der Pflügerschen Blutgaspumpe und Gasanalyse festgestellt wurde — wegen der Einzelheiten ist das Original nachzulesen — ergaben, dass in Alkohol umkristallisiertes Hämoglobin eine niedrigere Dissociationsspannung hat, d. h. eine grössere Sauerstoffmenge bindet, als anders dargestellte Präparate. Von dem untersuchten Blute ergab das normale deckfarbene eine grössere Dissociationsspannung als das lackfarbengemachte. Im übrigen erhielten Verff. derartig abweichende Dissociationskurven, dass sie es für sehr wahrscheinlich halten, dass individuelle Unterschiede bestehen. Aus diesen Ergebnissen (welche in bezug auf die Hämoglobine und den lackfarbenen Blute, mit Hüfners gleichzeitig erhaltenen und schon früher (1901) veröffentlichten neuen Ergebnissen übereinstimmen) berechnen Verff., dass das Hämoglobin in normalen Verhältnissen beim Schütteln mit atmosphärischer Luft nicht vollkommen mit Sauerstoff gesättigt ist, wie man für gewöhnlich annimmt, sondern nur zu 89%, und dass wegen der grössern Dissociationsspannung es erklärlich ist, dass schon bei einer Höhe unter 5000 m Sauerstoffmangel eintreten kann.

Um die Triebkraft zu bestimmen, welche notwendig ist, dass der Sauerstoff von den Lungenalveolen ins Blut übergeht, machten Verff. an Froschlungen Diffusionsversuche. Da die Bestimmungen für Sauerstoff wegen seines geringen Absorptionskoeffizienten sehr grosse Schwierigkeiten verursacht hätten, haben sie mit Kohlendioxyd und Stickoxydul gearbeitet, da man daraus die Diffusion des Sauerstoffs berechnen kann. Aus allen Versuchen ergab sich, dass die Lungenwand einen etwa 1·5—2mal geringern Widerstand bietet wie eine gleich starke Schicht Wasser. Auf Grund ihrer Diffusionsversuche gelangten Verff. zu dem Ergebnisse, dass die Diffusionsbedingungen für den Übergang des Sauerstoffs ins Blut derartig günstige sind, dass auch bei der für das Leben noch erträglichen grössten Luftverdünnung eine genügende Triebkraft vorhanden ist.

Von den Einzelheiten sei noch erwähnt, dass Verff. zur Kontrolle auch Diffusionsversuche nach der Methode von Stefan ausführten, wobei sie fanden, dass CO_2 durch Natriumbicarbonat wesentlich schneller diffundiert, als durch Wasser. Da sie in der Literatur Daten über die Diffusion von CO_2 in alkalischen Lösungen nicht vorgefunden haben, stellen sie darauf bezügliche, weitere Versuche in Aussicht.

A. Kanitz.

---

193. Ein Apparat zur Aufzeichnung mit Gasentwicklung verbundener chemischer Vorgänge und seine Anwendbarkeit für das Studium der allmäh-

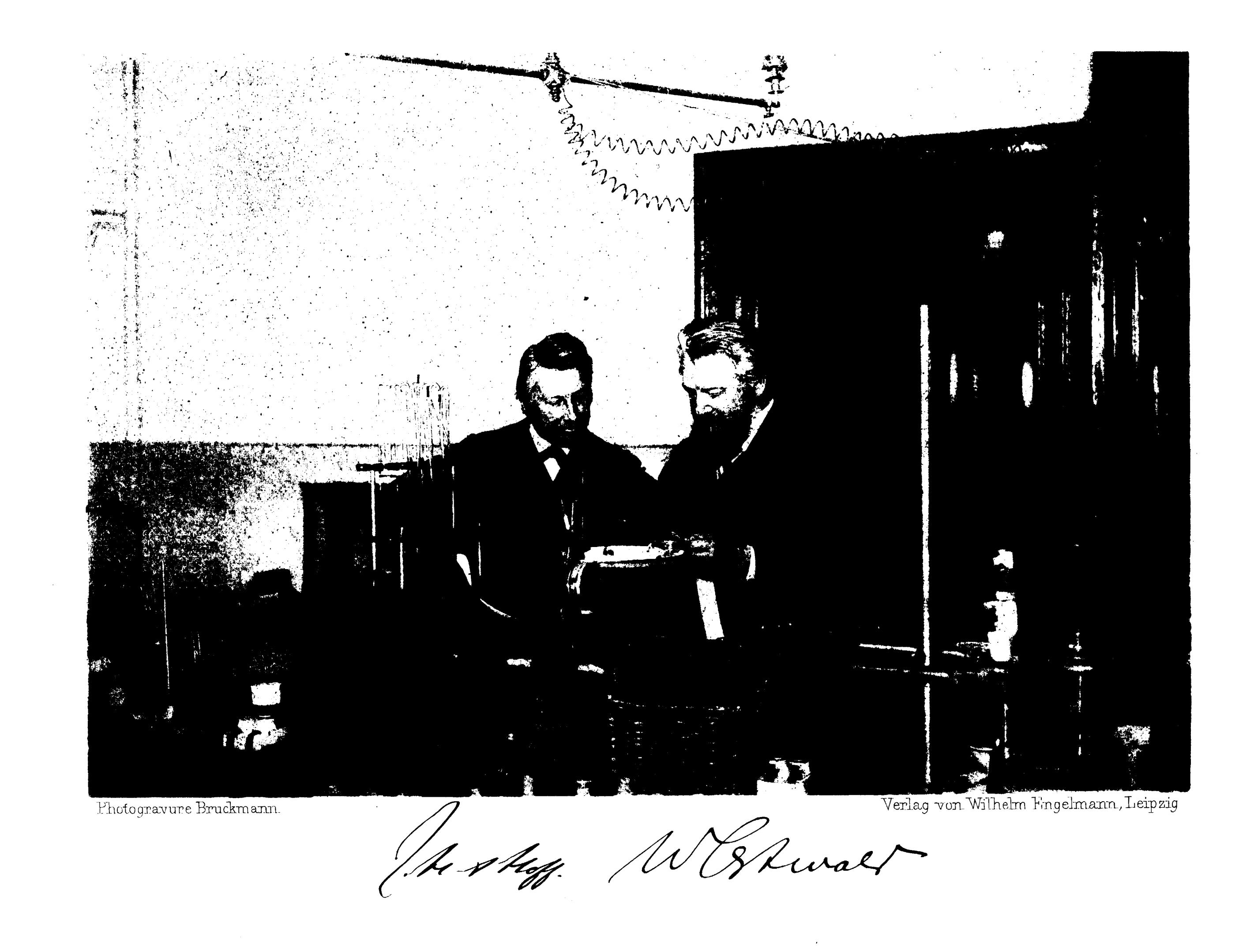
lichen Zersetzung von Nitrozellulose von Alwin Mittasch (Zeitschr. f. angew. Chem. 1903, Heft 39, 11 S.). Mit Hilfe eines im wesentlichen nach Vorschlägen von W. Ostwald konstruierten sinnreichen Registrierapparats verfolgte Verf. die bei 130—150° erfolgende langsame Zersetzung der Nitrozellulose. Aus den Formen der erhaltenen Reaktionskurven geht hervor, dass die Geschwindigkeit der Gasabspaltung im Anfang eine geringere ist, im Laufe des Vorgangs ansteigt, um gegen Ende wieder abzunehmen. Die entstandenen Produkte beschleunigen also den Vorgang, es ist ein Fall von Autokatalyse. Bei der Zersetzung bleibt ein kohlehaltiger Rückstand übrig. Die Vermischung mit indifferenten Stoffen (als Verdünnungsmittel wurden geglühter Sand, Quarzpulver, Kieselgur usw. verwendet) beeinflusst die Reaktionsgeschwindigkeit. Bei geringerer Verdünnung zeigen die Kurven ein stärkeres Ansteigen der Geschwindigkeit als bei grössern Verdünnungen. Die Vorbehandlung der verwendeten Verdünnungsmittel ist auch von Einfluss. Körper von ausgesprochen basischem Charakter verlangsamen den Vorgang, dagegen wirken hauptsächlich zersetzliche Stickstoffverbindungen, wie Ammoniumnitrat, Harnstoff, stark beschleunigend. *A. Kanitz.*

---

194. Zur Theorie der Steinkohlenbildung von J. F. Hoffmann (Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, Heft 33, 11 S.). Verf. versucht auf Grundlage von Versuchen, welche vor einigen Jahren mitgeteilt worden sind (25, 178), eine Theorie der Steinkohlenbildung zu entwickeln, welche von der herrschenden wesentlich abweicht. Seine sehr interessanten Ausführungen lassen einen kurzen Auszug nicht gut zu, doch möchte der Berichterstatter es nicht unterlassen, auf dieselben hinzuweisen. *A. Kanitz.*

---

195. Über die Birotation der Glukose von Robert Behrend und Paul Roth (Lieb. Ann. **331**, 359—382. 1904). Verff. finden, dass Glukose, auch in Pyridin gelöst, Birotation zeigt. Digerieren sie bei 0° mit Essigsäureanhydrid in Pyridinlösung, die bei 143—146° schmelzende, wasserfreie Glukose, welche, in Wasser sowohl wie Pyridin gelöst, die hohe Drehung zeigt, so erhalten sie ein Pentacetat vom Schmelzpunkte 110—111°. Acetylieren sie in Pyridin die zur konstanten Drehung gebrachte Glukose, so entsteht ein Pentacetat vom Schmelzpunkte 130—131°. Ersteres nennen Verff. α-, letzteres β-Pentacetat. Diese Resultate widerlegen den Versuch, die Birotation durch Hydratbildung der Glukose zu erklären, und sind ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der Laktonformel. Trotzdem, dass die α-Verbindung leichter löslich ist als die β-Verbindung, erhielten Verff. bedeutend grössere Ausbeuten an ersterer, als von letzterer. Daraus schliessen Verff. auf die Richtigkeit des durch physiko-chemische Methoden erhaltenen Resultats, dass bei erlangter konstanter Drehung die beiden stereoisomeren Glukosen (die stark und die schwach drehende) sich im Gleichgewicht befinden. Durch Löslichkeitsbestimmungen und Messung der durch Mischungen von α- und β-Pentacetat entstandenen Drehung weisen Verff. nach, dass der Rückstand bei Erhaltung des α- und β-Pentacetats ebenfalls aus einem Gemisch dieser beiden besteht. Untersuchungen über das Verhalten anderer, birotierender Zuckerarten beim Acetylieren in Pyridinlösung, werden in Aussicht gestellt. *A. Kanitz.*



Photogravure Bruckmann. Verlag von Wilhelm Engelmann, Leipzig

J. H. v. t Hoff. W. Ostwald

Über die Polarisation bei kathodischer Wasserstoffentwicklung.

Von

Julius Tafel.

(Mit 15 Figuren im Text.)

Fast gleichzeitig mit meinen ersten Versuchen über die Abhängigkeit der Geschwindigkeit der elektrolytischen Reduktion organischer Substanzen von der Natur der Kathodenoberfläche ist im physikalisch-chemischen Institut zu Göttingen auf Veranlassung Nernsts von Caspari[1]) die elektrische „Überspannung" untersucht worden, welche Kathoden aus verschiedenen Metallen notwendig haben, damit an ihnen gasförmiger Wasserstoff elektrolytisch entwickelt werden kann.

Ein recht weitgehender Parallelismus zwischen der Brauchbarkeit der Metalle für meine damaligen Zwecke und der Höhe der von Caspari bestimmten Überspannungswerte liess mich einen nahen Zusammenhang dieser beiden Erscheinungen annehmen[2]), und ich habe schon in meiner ersten ausführlichen Publikation über den physikalisch-chemischen Teil meiner Untersuchungen eine Theorie dieses Zusammenhanges kurz skizziert[3]).

Ein tiefergehendes Eindringen in diesen Zusammenhang war aber nicht ohne weiteres möglich, weil die Grösse, welche Caspari als Überspannung bestimmt hatte, doch nur recht lose mit derjenigen zusammenhing, welche bei meinen Überlegungen als Überspannung figurierte.

Caspari hat seine Werte bestimmt für den Moment, in dem eben die Wasserstoffentwicklung greifbare Dimension annimmt, also für den in bezug auf die Wasserstoffentwicklung fast stromlosen Zustand des Systems, während ich bei meinen Untersuchungen auf stromdurchflossene Systeme mit ziemlich hoher kathodischer Stromdichte angewiesen war.

Ich habe daher alsbald nach Abschluss meiner erwähnten Publikation begonnen, die Überspannungswerte an verschiedenen Metallen

[1]) Diese Zeitschr. **30**, 89 (1899).

[2]) Diese Zeitschr. **34**, 197 (1900).

[3]) Diese Zeitschr. **34**, 199 (1900).

bei wechselnden Stromdichten zu bestimmen, bin aber dabei auf unerwartete Schwierigkeiten gestossen, welche, wie heute aus dem stark angeschwollenen Versuchsmaterial zu ersehen ist, nur zum kleinen Teil auf eine Unvollkommenheit der zuerst verwendeten Methode, in der Hauptsache aber auf die Kompliziertheit der untersuchten Erscheinung zurückzuführen sind.

Diese Kompliziertheit hat zur Folge gehabt, dass sich dieser erste Teil meiner Untersuchung weit über die Grenzen hinaus erstrecken musste, die ich mir anfänglich gesetzt hatte.

Ausserdem bin ich im Laufe dieser Arbeit auf eine unerwartete Erscheinung gestossen, deren Aufklärung ganz ausserhalb des ursprünglichen Rahmens derselben liegt. So halte ich es für zweckmässig, die Versuche über die kathodische Wasserstoffentwicklung in reiner Säure für sich zu behandeln und diejenigen über den Zusammenhang zwischen kathodischer Polarisation und Reduktionswirkung in einer besondern Abhandlung nachfolgen zu lassen[1]).

Bei einer grossen Zahl orientierender Versuche, welche nur zum kleinsten Teil in diese Publikation aufgenommen sind, weil sie zumeist später durch zweckmässiger angeordnete ersetzt werden konnten, hatte ich mich der Mitarbeit des Herrn Cand. chem. Karl Schmitz zu erfreuen. Im Hauptteil der Untersuchung aber hat mir Herr Dr. Kurt Naumann als Assistent ausserordentlich wertvolle Dienste geleistet, für die ich ihm meinen wärmsten Dank ausspreche.

Der experimentelle Teil dieser Arbeit liegt schon seit Jahresfrist fertig vor. Seine Veröffentlichung hat sich infolge beruflicher Abhaltung verzögert.

Die Frage nach der kathodischen Überspannung ist ein Teil der Frage nach der kathodischen Polarisation überhaupt. Das Problem der Polarisation der Elektroden bei der Elektrolyse wird seit etwa einem Jahrhundert wissenschaftlich erforscht und so kann ihm heute kaum mehr eine Seite abgewonnen werden, welche nicht schon früher einmal experimentell oder spekulativ behandelt worden wäre.

Allerdings können sehr viele der frühern Resultate mit denen der Neuzeit nur mehr unvollkommen in Beziehung gesetzt werden, weil nach unserm heutigen Wissen die Fragestellung unscharf und die ver-

[1]) Diesen zweiten Teil der Arbeit hat Herr Dr. Kurt Naumann als Promotionsarbeit ausgeführt. In seiner Dissertation (Würzburg 1903) hat auch ein Teil der in dieser Abhandlung beschriebenen Resultate eine vorläufige Veröffentlichung gefunden.



wendeten Methoden allzu unvollkommen waren. Weitaus die meisten der frühern Arbeiten[1]) berücksichtigen nur die Gesamtpolarisation. Beetz (1880) scheint der erste gewesen zu sein, der die Polarisation an den einzelnen Elektroden gemessen hat. Seither liegt eine grosse Anzahl von Bearbeitungen des Problems vor. Auch viele der im folgenden behandelten Fragen sind dabei mehr oder weniger eingehend verfolgt worden, und in manchen Punkten mag das von mir Gewonnene nur als Bestätigung oder Erweiterung früherer Publikationen gelten.

Ich habe mich — meinem ursprünglichen Ziele gemäss — auf die Untersuchung der Wasserstoffpolarisation in verdünnter Schwefelsäure beschränkt, und zwar habe ich ausschliesslich stationäre Zustände der Elektrolyse mit deutlicher Wasserstoffentwicklung in Betracht gezogen[2]).

Die Versuchsanordnung war so getroffen, wie sie für die Verwendung der Elektrolyse zur Durchführung chemischer Reduktionen zweckmässig ist. Als Mass für das polarisierende Moment wurde ausschliesslich die Stromdichte an der Elektrode angesehen und in Ampère pro qcm (A. qcm) bestimmt und angegeben.

Die Beschränkung auf stationäre Zustände der Elektrolyse mit deutlicher Wasserstoffentwicklung schliesst meines Erachtens die Auffassung der beobachteten Phänomene als eine Übersättigungserscheinung im gewöhnlichen Sinne des Wortes von vornherein aus. Da meine Resultate in der Hauptsache, wenn auch nicht quantitativ, so doch qualitativ mit denen gleichartig sind, welche ohne diese Beschränkung gefunden worden sind, so wird man dem Begriff der Übersättigung bei Polarisationsbetrachtungen nur eine bescheidene Rolle zuweisen dürfen.

Der Beschränkung auf das Gebiet deutlicher Wasserstoffentwicklung

---

[1]) Eine Zusammenstellung derselben siehe Wiedemann, Elektrizität II. Im folgenden sind nur solche Autoren besonders genannt, welche die gleichen Probleme unter ungefähr den gleichen Polarisationsverhältnissen untersucht haben, wie ich.

[2]) Die Verschiedenheit der Wasserstoffpolarisation an verschiedenem Metall in angesäuertem Wasser im stationären Zustand der Elektrolyse hat schon 1884 auf Helmholtz' Veranlassung Pirani einwurfsfrei festgestellt (Auszug: Wied. Ann. **21,** 69. 1884). Pirani gibt auch eine Zusammenstellung der einschlägigen frühern Befunde, auf welche verwiesen sei. Aus dem mir allein zugänglichen Auszug lässt sich nicht ersehen, bei welchen ungefähren Stromdichten Pirani gearbeitet hat, so dass ich seine Befunde der Höhe nach nicht mit den meinigen in Beziehung setzen kann. Die Reihenfolge der Metalle in der Polarisationsreihe *Pt, Cu, Ag, Sn, Pb, Cd* stimmt bis auf die Vertauschung von Kadmium und Blei mit der von mir gefundenen überein.

habe ich zweifellos in erster Linie das scharfe Hervortreten einer einfachen quantitativen Gesetzmässigkeit in den Beziehungen zwischen Stromdichte und Polarisation zu danken. Anderseits aber hat sie mir von vornherein das Mass der Empfindlichkeit für meine Messmethoden diktiert. Eine Elektrolyse unter Wasserstoffentwicklung ist ein stürmischer Vorgang, und so hatten sehr empfindliche Messungen keine Aussicht auf Erfolg.

Ich habe daher von vornherein absichtlich den Grad der Empfindlichkeit niedrig gewählt. Sollte ich darin weiter gegangen sein, als es für einzelne Fälle die Sachlage unbedingt erforderte, so werden die betreffenden Versuche als orientierende dennoch ihren Wert behalten und können jederzeit durch genauere Messungen ergänzt werden.

Die oben erwähnte Komplikation der Erscheinungen beruht nach meiner heutigen Kenntnis derselben auf vier Punkten, welche gleichzeitig die Hauptergebnisse meiner Arbeit bilden.

1. Die Abhängigkeit der Polarisationshöhe von der kathodischen Stromdichte ist in erster Linie durch eine logarithmische Funktion gegeben. Dies lässt sich annähernd aus der Form der Potentialkurven für alle Metalle schliessen und wurde für Quecksilber und, wenigstens unter gewissen Kautelen, für Blei in weiten Grenzen der Stromdichte als scharf gültig erwiesen.

Dieses Resultat deckt sich mit dem, was Jahn und Schoenrock[1]) durch thermodynamische Überlegungen für die Abhängigkeit zwischen Stromstärke und kathodischer Polarisation geschlossen, und was Jahn[2]) speziell an Quecksilberkathoden in verdünnter Schwefelsäure sowohl durch direkte Messungen von Stromstärke und Klemmenspannung an einer Kombination derselben mit platinierten Platinanoden, als auch durch kalorimetrische Messungen an einem solchen System für die Gesamtpolarisation experimentell gefunden haben. Haber schreibt zwar[3]): „Für die kathodische Polarisation in Säuren, Laugen und Alkalisalzen konnte Jahn zeigen, dass die von ihm ausgeführten kalorimetrischen Messungen auf einen logarithmischen Zusammenhang von Stromstärke und Elektrodenpotential führen, wie ihn die Nernstsche Formel verlangt." Es scheint mir dies aber doch nur unter bestimmten Annahmen über die anodische Polarisation gültig zu sein, und ich halte daher den in meinen Versuchen liegenden direkten experimentellen Beweis für diesen Zusammenhang nicht für überflüssig.

---

[1]) Diese Zeitschr. **16**, 53 (1895).
[2]) Diese Zeitschr. **26**, 422 (1898).
[3]) Diese Zeitschr. **32**, 194 (1900).

Mein Resultat steht aber weiter in inniger Beziehung zu den Befunden von Haber und Russ[1]) über die Abhängigkeit von kathodischer Polarisation und Stromdichte bei Gegenwart von Depolarisatoren. Auch Haber und Russ fanden in weiten Grenzen der Stromdichte eine logarithmische Beziehung zwischen diesen beiden Faktoren, ihre Abhängigkeit ist also der Form nach die gleiche, ob ein Depolarisator vorhanden ist oder nicht[2]).

Man kann nach dem eben Gesagten für eine gegebene Kathode nicht ohne weiteres von einer bestimmten Überspannung sprechen, sondern man müsste das Resultat stets in Form einer Funktion:

$$\varepsilon = a + b \log I$$

angeben, worin a und b Konstante, ε das Kathodenpotential, I die Stromdichte bedeutet. Da aber diese Funktion scharf und ohne weiteres nur für Quecksilber gilt, und bei andern Metallen die Beziehung zwischen Polarisation und Stromdichte nicht in gleich einfacher Weise sich darstellen lässt, so ist man bis auf weiteres genötigt, die kathodische Polarisation oder Überspannung stets auf eine bestimmte Stromdichte zu beziehen, wie das im folgenden geschehen wird.

2. Bei den meisten Metallen werden die Werte der kathodischen Wasserstoffpolarisation ausser durch die Stromdichte, durch eine Reihe von Umständen beeinflusst, von denen sich einige, wie z. B. die Oberflächenbeschaffenheit, experimentell schwer regulieren und definieren lassen.

Allerdings ist gerade der primäre Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit in mechanischem Sinne ein verhältnismässig geringer, so dass z. B. polierte und präparierte Bleielektroden nur wenig verschiedene Polarisationswerte zeigen[3]). Aber es spielen bei den meisten Metallen noch andere Faktoren eine grosse Rolle, welche vielleicht in einer chemischen Änderung der Oberfläche zu suchen sind, diese ihrerseits wiederum scheint in ihrer Geschwindigkeit von der mechanischen Oberflächenbeschaffenheit beeinflusst zu werden.

---

[1]) Diese Zeitschr. **32**, 193 (1900); **44**, 641 (1903) und **47**, 257 (1904).

[2]) Zu der gleichen Beziehung ist Gockel (Diese Zeitschr. **34**, 529. 1890) für die Gesamtpolarisation an Kohlenelektroden in einigen geschmolzenen Salzen gelangt, doch sind naturgemäss die verwendeten Stromdichten sehr niedrig und auch der Messbereich derselben nur klein.

[3]) Über die Abhängigkeit der Polarisation von der Oberflächenbeschaffenheit ist früher viel gearbeitet worden, so von Beetz, Streintz, Fromme und wohl am eingehendsten von Roszkowski (Diese Zeitschr. **15**, 287. 1894). Letzterer fand bei Platin einen grossen, bei Silber einen etwas kleinern, bei Amalgamkathoden einen unerwartet geringen Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit.



Mechanische und chemische Änderungen der Elektrodenoberfläche werden bei vielen Metallen beide während der Elektrolyse durch den Kathodenvorgang selbst bewirkt, so dass sich im allgemeinen die Potentialwerte, je nach der Natur des Metalles, in engern oder weitern Grenzen von der vorherigen Strombeanspruchung der Kathode abhängig zeigen.

Ähnliches findet sich in der Polarisationsliteratur hier und da bemerkt. Insbesondere aber haben Haber und Russ (loc. cit.) bei Gegenwart von Depolarisatoren die gleichen Beobachtungen gemacht. Sie bezeichnen die Erscheinung als Hysteresis. Meine unabhängig von Haber ausgeführten Untersuchungen zeigen also, dass für solche Hysteresiserscheinungen die Gegenwart des Depolarisators nicht notwendig ist.

3. Einige Metalle (Blei, Kadmium, Silber, Kupfer) weisen, wenn die Anodenflüssigkeit Zutritt zur Kathode hat, deutlich zwei völlig verschiedene Polarisationszustände auf. Dieselben sind im folgenden als Elevations- und Depressionszustand unterschieden.

Der Übergang vom Elevationszustand in den Depressionszustand erfolgt bei den genannten Metallen im Laufe der Elektrolyse von selbst und vielfach sprungweise. Er scheint aber auch durch andere Vorgänge erzielt werden zu können. So zeigen stark elektrolytisch oxydierte (präparierte) Bleielektroden nach der Reduktion des Superoxyds vielfach Depressionswerte[1]) des Kathodenpotentials.

Umgekehrt wird der Übergang vom Depressionszustand in den Elevationszustand hervorgerufen durch kathodische Polarisation unter Ausschluss der Anodenflüssigkeit, und zwar geht an Kadmium und Blei dieser Übergang wieder sprungweise vor sich.

Allgemein stehen Kathodenvorgang und Anodenflüssigkeit an der Kathodenoberfläche in einem ständigen Kampf. Die Anodenflüssigkeit erstrebt eine Depression, der Kathodenvorgang eine Elevation der Potentialwerte, so dass während der Elektrolyse unter Umständen äusserst labile Situationen entstehen können.

Da die Differenz zwischen den Kathodenpotentialen in beiden Zuständen sehr beträchtlich ist, z. B. beim Kadmium etwa 0·5 Volt für mittlere Stromdichten beträgt, so kann sich das Bild einer solchen Elektrolyse unter Umständen in wenigen Sekunden vollkommen ändern.

[1]) An die Annahme, dass in beiden Fällen die niedern Polarisationswerte auf die gleiche Ursache zurückzuführen seien, muss ich nach der unten geschilderten Sachlage einen Vorbehalt knüpfen.



Die Ursache der Depressionserscheinung liegt sicher in einer — wahrscheinlich chemischen — Änderung der Kathodenoberfläche und wird hervorgerufen von einem durch den Anodenvorgang dem Elektrolyten zugeführten Stoff. Der letztere scheint keines der bekannten Produkte anodischer Oxydation verdünnter Schwefelsäure zu sein. Die naheliegende Annahme, dass es sich um die Wirkung minimaler Mengen Platin handle, welche sich aus der Anode herauslösen und an der Kathode abscheiden, vermag zwar einen Teil der Beobachtungen zu erklären, nicht aber das gesamte Beobachtungsmaterial zu umfassen. So muss ich die Frage nach der Natur jenes Stoffs heute noch offen lassen. Weitere Versuche über die Ursachen der spontanen Depression sind im Gange.

Die Existenz zweier kathodischer Polarisationszustände an demselben Metall erinnert an die Beobachtungen über polarisiertes Eisen, Chrom u. dgl. Ob aber zwischen beiden Erscheinungen ein innerer Zusammenhang besteht, ist zum mindesten zweifelhaft. Ein näheres Eingehen auf diese Frage erscheint bei der eben geschilderten Sachlage heute unzweckmässig. Eine Verschiedenheit des Potentials im Ruhezustand, gegenüber Kadmiumsulfatlösung, konnte ich an Kadmiumelektroden im Elevations- und Depressionszustand nicht beobachten.

4. Nur am platinierten Platin und am Quecksilber ist für ein und dieselbe Stromdichte das Kathodenpotential zeitlich konstant. Bei den andern Metallen zeigt das Potential, während der Elektrolyse langsame zeitliche Veränderungen.

Bei Ausschluss der Anodenflüssigkeit wird an rauhem und poliertem Blei ein zeitliches Polarisationsmaximum fast momentan erreicht, bei Kadmium etwas langsamer, aber spätestens innerhalb 10 Minuten, bei Zinn und Wismut innerhalb 15 bis 30 Minuten.

Dagegen steigt bei Ausschluss der Anodenflüssigkeit an Kupfer, Nickel, Gold und blankem Platin das Kathodenpotential bei gleichbleibender Stromdichte stundenlang an, und an Platin konnte ein Maximum überhaupt nicht erreicht werden.

An allen diesen Metallen wird die zeitliche Änderung des Kathodenpotentials stark beeinflusst durch ein Zutreten der Anodenflüssigkeit, und bei den letztgenannten hat ein plötzlicher Zutritt von Anodenflüssigkeit während des Anstiegs des Kathodenpotentials ein sprungweises Zurückgehen desselben zur Folge.

Es liegt daher nahe anzunehmen, dass die letztgenannten Metalle sich von vornherein in einer Art Depressionszustand befinden und langsam durch den Kathodenvorgang aus diesem erhoben werden. Das

platinierte Platin wäre dann ebenfalls im Depressionszustand, welcher an ihm besonders stabil ist.

Das Zusammentreffen der unter 2. und 3. genannten Umstände beim Blei hat eine Klärung der Polarisationsverhältnisse an diesem für die präparative Elektrolyse besonders wichtigen Metall längere Zeit hintangehalten.

Auch eine ausgedehnte Versuchsreihe mit Silber ergab anfangs kein zufriedenstellendes Resultat, weil hier die Labilität der unter 3. genannten Zustände eine sehr grosse ist, und erst als ich Kadmium und Quecksilber in die Untersuchung zog, hat sich eine Klärung ergeben, weil an beiden die unter 2. genannten Faktoren zurücktreten, und speziell am Quecksilber auch die unter 3. erwähnten Zustände zum mindesten eine ganz untergeordnete Rolle spielen.

Da die zu Beginn dieser Untersuchung angewendeten Methoden zur Bestimmung der Überspannungswerte gerade für das flüssige Quecksilber nicht verwendbar waren, habe ich dieses Metall erst spät in den Kreis der Untersuchungen gezogen. Ich halte es aber für angezeigt, im experimentellen Teil ohne Rücksicht auf die Chronologie meiner Untersuchungen die am Quecksilber erhaltenen Resultate, als die einfachsten, vorweg zu beschreiben.

Aus dem Vorhergehenden folgt, dass man einem Metall nicht allgemein für eine gegebene Stromdichte einen Kathodenpotentialwert und damit eine bestimmte Überspannung zuweisen kann. Scharf lässt dies nur Quecksilber und platiniertes Platin zu. Wenn also in der am Schlusse dieser Abhandlung gegebenen Zusammenstellung eine Tabelle der Kathodenpotentiale und Überspannungen für 0,1 A. qcm sich findet, so gelten ihre Zahlen nur unter gewissen Prämissen. Ich habe die zeitlichen Maxima der Polarisation bei konstanter Stromstärke aufgenommen.

Die Tabelle (XII) weicht schon in der Reihenfolge mehrfach von der von Caspari[1]) aufgestellten, später von Müller[2]) und von Coehn und Dannenburg[3]) revidierten Tabelle ab. Sie zeigt grosse Unterschiede der einzelnen Metalle, den grössten zwischen platiniertem Platin und Quecksilber, bezw. Blei. Aber es fällt auf, dass zwischen platiniertem Platin und dem ihm nächststehenden Nickel ein ebenso grosser Potentialbereich liegt, wie der, welcher alle übrigen Metalle enthält.

Weiter erscheint mir recht bemerkenswert das Resultat, dass die

---

[1]) Diese Zeitschr. **30,** 93 (1899).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **26,** 1 (1901).

[3]) Diese Zeitschr. **38,** 609 (1901).

höchsten an Blei erzielten Kathodenpotentiale mit den am Quecksilber unter gleichen Verhältnissen beobachteten zusammenfallen. Es spricht dies dafür, dass mit diesen Werten eine obere Grenze der Potentialmöglichkeit erreicht ist, deren Höhe von der Natur des Metalls unabhängig ist.

Ein solches Ergebnis steht im besten Einklang mit einer Auffassung des Wesens der Überspannung, welche ich vor vier Jahren[1]) schon ausgesprochen habe. Nach dieser Hypothese ist die Entbindung gasförmigen Wasserstoffs an der Kathode ein Vorgang, welcher messbare Zeit braucht. Dagegen sehe ich keinen Grund zu der Annahme, dass die Entionisierung der Wasserstoffatome mit messbar kleiner Geschwindigkeit verlaufe. Dann ist die sichere Folge, dass sich Wasserstoff in irgend einer Form zwangsweise an der Kathodengrenzschicht ansammelt, und dieser zwangsweisen Ansammlung von elektromotorisch wirksamem Wasserstoff wird die Überspannung im stationären Zustand der Elektrolyse ihre Existenz verdanken. Diese Überspannung muss abhängig sein von der Konzentration jener Wasserstoffansammlung.

Vom Standpunkte dieser Hypothese ist anzunehmen, dass die Überspannung an Blei und an Quecksilber durch die Reaktionskonstante jenes Vorgangs ohne katalytische Einflüsse bestimmt werde, und kleinere Überspannungen durch katalytische Beschleunigungen des Vorgangs durch die Kathodenmetalle zustande kommen, welche am platinierten Platin ihr Maximum erreichen.

Die oben erwähnte experimentelle Feststellung einer logarithmischen Beziehung zwischen Kathodenpotential und Stromdichte verlockt dazu, diese Vorstellung rechnerisch zu verfolgen.

Zu diesem Zwecke wird zu überlegen sein, dass ein stationärer Zustand der Elektrolyse dann erreicht ist, wenn die Konzentrationsvermehrung jenes Wasserstoffs durch Zufuhr entladener Ionen und die Konzentrationsverminderung durch Übergang in gasförmigen Wasserstoff von Atmosphärendruck für jeden Moment gleich geworden sind. Erstere ist aber, wenn man vom Reststrom absieht, proportional der Stromstärke I, für letztere gilt, wenn sich n Moleküle zum Wasserstoffmolekül vereinigen, und k die Geschwindigkeitskonstante des irreversibel angenommenen Vorgangs ist, die Beziehung:

$$-\frac{dc_H}{dt} = kc_H^n.$$

Bei der meiner Ansicht nach nächstliegenden Annahme, dass es sich

[1]) Diese Zeitschr. **34**, 200 (1900).

um eine Ansammlung atomaren Wasserstoffs handle, würde $n = 2$ werden[1]).

Für den stationären Zustand der Elektrolyse erhält man die Beziehung:

$$kI = k \,.\, c_H^n \quad \text{und:} \quad c_H = K\sqrt[n]{I},$$

wenn k und K wiederum Konstanten bedeuten.

Wendet man zur Berechnung des Potentials dieser Wasserstoffelektrode die Nernstsche Formel:

$$E = R \,.\, T \ln \frac{c_H}{C_{H^\cdot}}$$

an, so findet man für die absolute Temperatur T, wenn die Konzentration der Wasserstoffionen $C_{H^\cdot}$ konstant bleibt, und die natürlichen Logarithmen durch Briggsche ersetzt werden:

$$\varepsilon = \frac{0{\cdot}0002 \,.\, T}{n} \log I + a,$$

wobei unter a alle von I unabhängig angenommenen Summanden vereinigt sind.

Dies stimmt nun formal mit dem Ergebnis des Experiments an Quecksilber und Blei überein, aber nicht zahlenmässig. Für 12° ergab das Experiment:

$$\varepsilon = a + 0{\cdot}107 \log I,$$

während sich nach der eben abgeleiteten Formel:

$$\varepsilon = a + \frac{0{\cdot}0570}{n} \log I$$

ergeben müsste, worin n keinesfalls kleiner als 1 werden kann.

Der mit log I verbundene Proportionalitätsfaktor ist also wesentlich grösser gefunden worden d. h. das Kathodenpotential wächst an Quecksilber und Blei mit wachsender Stromdichte viel rascher, als es nach den gemachten Annahmen sein dürfte.

Zu einem analogen Resultate hat Haber und Russ die Untersuchung des Kathodenpotentials bei der Reduktion an Nitrobenzol ohne Wasserstoffentwicklung geführt, und die beiden Forscher haben auch verschiedene Hypothesen, welche die Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment erklären sollen, ausführlich diskutiert. Einfache durch mangelhafte Mischung der Kathodenflüssigkeit hervorgerufene Diffusionsstörungen für dieselbe verantwortlich zu machen, geht nicht an,

[1]) Will man mit Nernst die Annahme machen, dass die Wasserstoffatome ohne Zeitverbrauch in Moleküle übergehen, so müsste der Zeitverbrauch mit dem Übergang des stark komprimierten Wasserstoffgases in solches von Atmosphärendruck verbunden angenommen werden. n würde dann $= 1$ werden.



weil ich mich wiederholt überzeugt habe, dass bei einer im stationären Zustand befindlichen, unter kräftiger Wasserstoffentwicklung verlaufenden Elektrolyse künstliche Bewegung der Kathodenflüssigkeit keinen Einfluss auf die Potentialhöhe hat[1]).

So bleibt nur die Auslegung, dass die oben eingeführten Annahmen, welche denen von Haber und Russ gemachten analog sind, unvollständig oder unrichtig seien.

Haber und Russ besprechen die Möglichkeit, dass es sich um eine Abweichung vom Gasgesetze handle. Es müsste also die in der Kathodengrenzschicht zwangsweise angesammelte Wasserstoffmodifikation, welche bei den Haberschen Versuchen die Reduktion allein, bei den hier in Betracht kommenden Versuchen, die Wasserstoffgasbildung allein und endlich bei den in der folgenden Abhandlung beschriebenen Versuchen die Reduktion und die Wasserstoffgasbildung gleichzeitig besorgt, nicht den Gesetzen verdünnter, sondern konzentrierter Lösungen folgen. Dies erscheint plausibel, insbesondere wenn man die Ansicht bevorzugt, dass es sich um eine Ansammlung atomaren Wasserstoffs oder von labilen Wasserstoffverbindungen handle, deren Konzentration ohne weiteres gross angenommen werden kann[2]). Aber schon Haber und Russ heben hervor, dass diese Hypothese ihre Beachtungen bezüglich der oben erwähnten Hysteresiserscheinungen nicht ohne weiteres einzuschliessen vermöge, da die Vorbehandlung der Elektroden auf den Wert von b in der experimentell gefundenen Beziehung:

$$\varepsilon = a + b \,.\, \log I$$

von Einfluss sei. Analoges folgt aus meinen Beobachtungen an verschiedenen Metallen und in verschiedenen Zuständen derselben. Es wäre also die weitere Annahme notwendig, dass sich das oben erwähnte Gesetz von Fall zu Fall ändere. Damit verliert aber diese Hypothese zunächst einen praktischen Wert. Haber und Russ nehmen schliesslich ihre Zuflucht zu der Annahme einer die Kathode überziehenden Gashaut, deren ständiger Verbrauch und Neubildung einen Arbeitsaufwand bedinge, der sich zu dem von der Nernstschen Formel ge-

[1]) Brunner (Diese Zeitchr. 47, 84. 1904) hat die Geschwindigkeit der elektrolytischen Wasserstoffentwicklung auf eine Diffusionserscheinung zurückgeführt für den Fall, dass die Überführung absichtlich ausgeschlossen, Verarmungserscheinungen in der Grenzschicht also absichtlich hervorgerufen wurden. Die Bedingungen sind also denen meiner Versuche geradezu entgegengesetzt und deshalb die Resultate Brunners auf die von mir untersuchten Verhältnisse nicht übertragbar.

[2]) Vergl. hierzu Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie 2, 986. — Ferner Luggin, Diese Zeitschr. 16, 700 (1895).



forderten addiere. Aber wenn ich die Meinung von Haber und Russ richtig verstehe, so scheint mir auch diese Auslegung bis auf weiteres nicht vielmehr zu sagen, als dass sich in diesen Fällen die experimentellen Befunde mit der Einfachheit der Auffassung, welche in der so überaus fruchtbaren Nernstschen Formel zum mathematischen Ausdrucke kommt, nicht vollkommen vereinbaren lassen. Es fällt nämlich meines Erachtens eine solche Gasschicht, wie sie ja schon vielfach angenommen worden ist[1]), unter die Möglichkeiten, welche die oben gegebene theoretische Ableitung umfasst, nur wären statt einem wirkenden Agens deren zwei vorhanden, deren elektromotorische Kräfte sich addieren, die aber auch beide an der Wasserstoffgasentwicklung und bei Haber an der Reduktionswirkung teilnehmen. Wenn nun Haber und Russ der verschiedenen Dicke der Gasschicht eine wesentliche Rolle zuschreiben, dann scheint mir eine solche Anschauung den verhältnismässigen einfachen Gesetzmässigkeiten, welche wir beiderseits gefunden haben, zunächst nicht mehr gerecht zu werden. Dass sich auch manche meiner Resultate mit der Annahme solcher Gashäutchen veranschaulichen lassen, sei ohne weiteres zugegeben, ob sie aber das ganze Tatsachengebiet zu umfassen vermag, erscheint mir mehr als zweifelhaft.

Neuerdings haben Foerster und Piguet (l. c.) die Habersche Hypothese für die Erklärung ihrer Befunde über die zeitlichen Änderungen der Anodenpotentiale während der Elektrolyse verwertet und ihre Ausführungen auch auf die Kathodenpotentiale übertragen. Sie betonen dabei mehrfach einen Gegensatz zwischen glatten und nichtglatten Elektroden. Meine Versuche mit präparierten Bleielektroden zeigen aber, dass ein solcher Gegensatz nicht existiert. Die Ausnahmestellung des platinierten Platins beruht offenbar nicht auf der mechanischen Beschaffenheit seiner Oberfläche allein.

Weiter sagen Foerster und Piguet: „Die Beobachtung lehrt, dass stets, wenn eine durch Elektrolyse stattfindende Gasentwicklung zu ihrer dauernden Durchführung eines besonders hohen Potentials bedarf, diese Potentiale für eine gegebene Stromdichte niemals sofort erreicht werden, sondern dass sie zu ihrer Ausbildung stets nicht unbeträchtlicher Zeit bedürfen. Solcher zeitlicher Potentialanstieg tritt an der Kathode wie an der Anode in gleicher Weise ein". Und weiter (l. c. S. 719): „Gerade der Umstand, dass stets, aber auch nur dann, wenn der Strom primär Gas entwickelt, an glatten Elektroden die starken zeitlich sich

---

[1]) Vgl. Förster und Piguet, Zeitschr. f. Elektrochemie **10**, 718 (1904).

ausbildenden Potentialanstiege eintreten, spricht am deutlichsten zugunsten der Haberschen Auffassung".

Dem gegenüber ist zu bemerken, dass, wie oben erwähnt, nach meinen Versuchen gerade bei den Metallen mit höchster Wasserstoffpolarisation, Blei und Quecksilber, ein solcher zeitlicher Anstieg des Kathodenpotentials nicht oder nur ganz untergeordnet beobachtet wird.

Dieser Umstand, und noch mehr die Tatsache, dass gerade an den Metallen mit höchster Überspannung die einfache logarithmische Beziehung zwischen ε und I am schärfsten verfolgt werden konnte, scheinen mir gegen die Erklärung der Verschiedenheit der Überspannungen durch die verschiedene Dicke einer Gashülle zu sprechen.

Ich möchte daher bis auf weiteres bei der oben gegebenen Auffassung bleiben, welche die Überspannung durch eine verschiedene katalytische Wirkung der Kathodenoberfläche auf den Vorgang der Wasserstoffgasbildung zurückführt. Elevationszustand und Depressionszustand sind dann ebenfalls durch eine verschiedene katalytische Beschleunigung jenes Vorgangs unterschieden anzunehmen, was keinerlei Schwierigkeiten macht, weil ohnehin durch die Versuchsergebnisse sehr wahrscheinlich wird, dass die beiden Zustände auf chemischen Verschiedenheiten der Kathodenoberfläche beruhen.

Eine scheinbare Schwierigkeit macht dann nur das sprunghafte gegenseitige Übergehen von Elevations- und Depressionszustand z. B. an Kadmium. Diese Schwierigkeit verschwindet aber, wenn man bedenkt, dass, wie das Experiment zeigt, Kathodenvorgang und Anodenflüssigkeit sich bekämpfen. Wenn nun beide an einer Kathode im Elevationszustand sich eine Zeitlang eben die Wage halten, dann aber durch äussere Einflüsse oder infolge einer Ungleichmässigkeit der Oberfläche an einer Stelle die Depression eintritt, so wird an ihr der Strom sich konzentrieren und dadurch an den andern Stellen der Kathodenvorgang geschwächt werden. Dies muss zu dem Verlauf der Depression führen, wie ihn meine Kurven wiedergeben, einerlei welcher Ursache die beiden Zustände ihre Existenz verdanken.

Ganz analog, wenn eine im Depressionszustand befindliche Elektrode sich unter der Wirkung des Kathodenvorgangs erholt. Jede Stelle, welche in den Elevationszustand übergeht, wird zunächst fast stromlos, dadurch wird die Stromdichte und somit die Wirksamkeit des Kathodenvorgangs an den übrigen Stellen erhöht. Auch dies muss eine sprunghafte Änderung des Potentials zur Folge haben.

Zum Schluss sei noch das Resultat meiner Versuche an Quecksilber bei verschiedenen Temperaturen hervorgehoben. Ich fand, dass

die Potentialwerte an sich mit steigender Temperatur sinken, dass aber der Wert für b in der Gleichung:

$$\varepsilon = a + b \log I$$

mit steigender Temperatur ansteigt. Dies stimmt mit der oben gegebenen Ableitung überein. Nach ihr sollte b proportional der absoluten Temperatur sein.

Für eine schärfere Prüfung dieser Forderung sind meine Zahlen nicht genau genug, aber sie stehen mit ihr nicht im Widerspruch.

Der experimentelle Teil der Arbeit ist in folgende Abschnitte gegliedert:

I. Präzisierung der Begriffe Kathodenpotential und Überspannung.

II. Die verwendeten Methoden der Polarisationsmessung.
- A. Verfahren der Überspannungsmessung durch Platinierung (Demonstration der Überspannung).
- B. Verfahren der Überspannungsmessung durch Vergleichung mit einer platinierten Platinkathode (Substitutionsverfahren).
- C. Verfahren der direkten Kathodenpotentialmessung.

III. Vorbereitung der Elektroden und des Elektrolyten.

IV. Wasserstoffpolarisation an Quecksilber.
- A. Allgemeines über die Messungen.
- B. Abhängigkeit des Kathodenpotentials von der Stromdichte.
- C. Abhängigkeit des Kathodenpotentials von der Temperatur.
- D. Abhängigkeit von der Säurekonzentration.
- E. Depression an Quecksilber.

V. Wasserstoffpolarisation an Kadmium.
- A. Potentiale bei Ausschluss der Anodenflüssigkeit.
- B. Depressionserscheinung an Kadmiumelektroden.
- C. Ursachen der Depressionserscheinung.
- D. Prädisposition zur Depression.
- E. Demonstration der Depressionserscheinung.
- F. Auslösung der Depressionserscheinung.
- G. Kathodenpotentiale an Kadmium im Beginne der Polarisation.
- H. Zusammenstellung der Elevations- und Depressionswerte von Kadmium.

VI. Wasserstoffpolarisation an Blei.
- A. Potentiale bei Ausschluss der Anodenflüssigkeit. 1. rauhe. 2. polierte. 3. präparierte Kathoden. 4. Einfluss der Schwefelsäurekonzentration.
- B. Depressionserscheinung am Blei.
- C. Elevation bei Blei. 5. Höhe der Elevationswerte am Blei.

VII. Wasserstoffpolarisation an Silber.

VIII. Wasserstoffpolarisation an Kupfer, Nickel, Wismut, Zinn, Gold, Platin.
- A. Verhalten bei gleichbleibender Stromstärke.
- B. Potentiale bei wechselnder Stromdichte.

IX. Zusammenfassung der Hauptresultate.



I. Präzisierung der im folgenden gebrauchten Begriffe Kathodenpotential und Überspannung.

Kathodenpotential. Wenn im folgenden Kathodenpotentiale „direkt bestimmt“ wurden, so geschah dies durch Kombination der Kathode und des Elektrolyten (verdünnte Schwefelsäure) mit einer Quecksilber-Merkurosulfatelektrode, und die Werte der elektromotorischen Kraft dieser galvanischen Kette werden direkt als Kathodenpotentiale ε mit positivem Vorzeichen aufgeführt. Will man aus diesen Potentialen ε die sogenannten absoluten Potentiale (Ostwald) berechnen, so hat man von ihnen das absolute Potential der Merkurosulfatelektrode nach Ostwald und Wilsmore[1]) für zweifach normale Schwefelsäure 0·951, für Normalschwefelsäure 0·956 abzuziehen.

Zur bessern Verdeutlichung sei ein Beispiel angeführt: Ein System Bleikathode in doppeltnormaler Schwefelsäure von 0·04 A. qcm[2]) durchflossen, ergab mit der Merkurosulfatkathode kombiniert eine elektromotorische Kraft von 1·93 Volt. Danach war in diesem Fall die Flüssigkeit um 0·979 Volt positiver als die Bleikathode.

Unter der kathodischen Überspannung für eine bestimmte Stromdichte sei im folgenden, nach dem Vorgang von Caspari, die Potentialdifferenz verstanden, welche die betreffende stromdurchflossene Kathode gegen eine reversible Wasserstoffelektrode zeigt. Sie ergibt sich aus dem eben definierten Kathodenpotential ε durch Subtraktion des Potentials der reversiblen Wasserstoffelektrode gegen die Merkurosulfatelektrode (0·674 für doppeltnormale und 0·679 für normale Schwefelsäure)[3]).

In dem oben gebrauchten Beispiel war also die Überspannung der Bleikathode $1{\cdot}93 - 0{\cdot}674 = 1{\cdot}256$ Volt, während ihr absolutes Potential (Potentialdifferenz gegen die Elektrolyten) nur 0·98 Volt beträgt. Es rührt dieses auf den ersten Blick befremdende Verhältnis daher, dass die reversible Wasserstoffelektrode gegen den Elektrolyten positiv, die stromdurchflossene Bleikathode negativ ist, so dass zur Berechnung der Überspannung die beiden Potentialdifferenzen Wasserstoffelektrode—Elektrolyt und Elektrolyt—Bleikathode zu addieren sind. $0{\cdot}277 + 0{\cdot}979 = 1{\cdot}256$.

Aus diesen Erörterungen geht deutlich hervor, dass es für die vor-

---

[1]) Vgl. Diese Zeitschr. **36**, 94 (1901).

[2]) Die Stromdichte wird im folgenden stets in dieser abgekürzten Weise statt „Ampère pro qcm“ angegeben werden.

[3]) Wilsmore, Diese Zeitschr. **35**, 330 (1900).

liegende Arbeit wenig zweckmässig wäre, mit den sogenannten absoluten Potentialen zu rechnen.

Dagegen wäre nahegelegen, alle Angaben über die Kathodenpotentiale auf die reversible Wasserstoffelektrode zu beziehen, das heisst also überall nur die Überspannungen anzugeben. Da jedoch die genauesten meiner Zahlen die direkt gemessenen Potentiale ε sind, so habe ich vorgezogen, sie selbst in die Tabellen aufzunehmen. Der Übersichtlichkeit halber habe ich dann auch die auf anderm Wege (Substitutionsverfahren) erhaltenen Zahlen auf diese Potentiale ε umgerechnet.

II. Die verwendeten Methoden der Polarisationsmessung.

A. Verfahren der Überspannungsmessung durch Platinierung (Demonstration der Überspannung).

In den ersten Stadien meiner Untersuchungen habe ich mich bemüht, die Überspannungswerte an verschiedenartigen Kathoden nach einem schon früher von mir[1]) kurz skizzierten Verfahren zu bestimmen, welches darin besteht, dass man die Klemmenspannung eines Systems Anode—Schwefelsäure—Kathode misst, dann der Schwefelsäure etwas Platinchlorid zusetzt und die Klemmenspannung wieder misst, nachdem sich die Kathode mit einer Schicht von schwammigem Platin überzogen hat. Nachdem aber die mit diesem Verfahren bestimmten Überspannungswerte ohne ersichtlichen Grund von Fall zu Fall recht verschieden ausfielen und nicht zu entscheiden war, ob dies einem Fehler des Verfahrens zuzuschreiben oder im Wesen der zu messenden Eigenschaft begründet sei, habe ich die Methode verlassen. Auf Grund meiner jetzigen Kenntnis des Gegenstandes ist zu sagen, dass nur ein kleiner Teil der beobachteten Unregelmässigkeiten einem prinzipiellen Fehler der Methode zur Last fällt. Dieser besteht darin, dass die Platinierung bei einigen Metallen, insbesondere aber beim Zinn, auch dann nicht mit Sicherheit zu dem für platiniertes Platin gültigen Kathodenpotential führt, wenn ziemlich reichliche Mengen Platinchlorid angewendet werden. Vielmehr bleibt, infolge unvollständiger Platinierung der Kathodenfläche, das Potential häufig ziemlich viel höher, und daran ändert dann auch vielfach ein erneuter Platinchloridzusatz nichts. Es ist dies ohne Zweifel so auszulegen, dass durch eine erste, nicht vollkommen gleichmässige Platinierung der nicht platinierte Teil der Kathodenfläche stromlos wird, so dass sich weiteres Platin nur an den platinierten Stellen niederschlägt. Aber, wie erwähnt, macht sich dieser Fehler nur bei einigen

[1]) Diese Zeitschr. **34**, 195 (1900).

Metallen stärker geltend. Bei Kupfer und Blei kann man sicher sein, dass, wenn auf wiederholten Zusatz von wenig Platinchlorid keine Herabminderung der Klemmenspannung des Apparates mehr statthat, das für platiniertes Platin gültige Kathodenpotential erreicht ist. Bei diesen Metallen ist das Verfahren sowohl zur angenäherten Bestimmung, als hauptsächlich zur Demonstration der Überspannung sehr geeignet, und es wird zu diesem Zweck vorteilhaft in ähnlicher Form (mit hohem Widerstand im äussern Stromkreis) angewendet, wie sie unten (Abschnitt V) für die Demonstration der Depressionserscheinung beschrieben ist. Man beobachtet die Klemmenspannung des aus einem blanken Platintiegel als Anode und einer zentral angebrachten, walzenförmigen Kathode bestehenden Apparates, bis sie einige Minuten konstant bleibt, setzt dann dem Elektrolyten einen Tropfen konzentrierter Platinchloridlösung zu, beobachtet wieder die Klemmenspannung und überzeugt sich nach einigen Minuten, ob die letztere bei weiterm Platinzusatz konstant bleibt. Die Differenz der anfänglichen und der schliesslichen Klemmenspannung gibt dann sehr annähernd das Kathodenpotential der Versuchskathode für die betreffende Stromdichte, bezogen auf eine platinierte Platinkathode unter den gleichen Stromverhältnissen.

B. Verfahren der Überspannungsmessung durch Vergleichung mit einer platinierten Platinkathode (Substitutionsverfahren).

Zunächst in der Absicht, die Brauchbarkeit der vorhin erwähnten Methode zu prüfen, habe ich mir einen Apparat konstruiert, welcher gestattet, eine walzenförmige Kathode aus beliebigem Material in genau gleicher Stellung zur Anode durch eine gut platinierte Platinkathode zu ersetzen. Ich verwendete dabei als Anode einen grossen Platintiegel. Dieser Apparat hat sich über Erwarten geeignet zur Bestimmung der Mehrspannung an einer beliebigen Kathode gegenüber einer platinierten Platinkathode erwiesen, so dass ich eine grosse Zahl der im folgenden beschriebenen Versuche mit ihm ausgeführt habe und es für zweckmässig halte, ihn hier etwas näher zu beschreiben[1]).

Fig. 1 zeigt den Apparat in $^1/_4$ der natürlichen Grösse. Der als Anode dienende Platintiegel A war 75 mm hoch und oben 62 mm weit. Er war während des Versuchs von einem Wasserstrom umspült, welcher durch den Zinkbecher B von unten zufloss und oben über den Rand desselben in eine ringförmige, mit Abflussrohr (auf der Zeichnung

[1]) Ich habe den Apparat der neunten Versammlung der Bunsengesellschaft demonstriert; vgl. Zeitschr. f. Elektrochemie 8, 604 (1902).

nicht zu sehen) versehene Rinne abfloss. Der Tiegel wurde in diesem Kühlbecher auf einem Messingkranz durch federnde Messingklammern festgehalten, durch welche auch die Stromzuführung und die Verbindung mit dem Voltmeter geschah. Der Kühlbecher selbst war durch drei Füsse auf einer paraffinierten Holzscheibe b befestigt, welche auf einer festen Bodenscheibe c um etwa 1 cm nach jeder Seite verschiebbar war und mittels Schrauben festgelegt werden konnte. Diese ganze Vorrichtung stand zwischen den Säulen C des Kathodenhalters aus starkem Eisenflachstab, welche unten durch starke Winkeleisen miteinander verbunden und auf der Grundplatte befestigt waren. Sie waren oben sorgfältig eben gefeilt und trugen vorn und hinten starke, federnde Messingblechstreifen d, welche einen Querbalken D aus Messingflachstab bequem aufzusetzen gestatteten und denselben in vertikaler Lage festhielten. Gleichzeitig besorgten sie die Stromzuführung zur Kathode und die Verbindung mit dem Voltmeter. Der Querbalken D trug in der Mitte, vertikal verschiebbar und mittels Schraube e verstellbar, den eigentlichen Kathodenhalter E, einen Messingrundstab mit Muffe f, in welche die walzenförmige Kathode K eingeschraubt oder eingeschoben wurde. Ein Anschlagstift g, welcher beim Einsetzen des Querbalkens stets an die eine Säule angepresst wurde, verbürgte die jedesmalige richtige Stellung der Kathode zum Anodentiegel, wenn dieselbe einmal durch Zentrierung des Tiegels (durch Verschieben von b auf c) in horizontaler und durch Verstellen von E mittels der Schraube e in vertikaler Richtung festgelegt war.

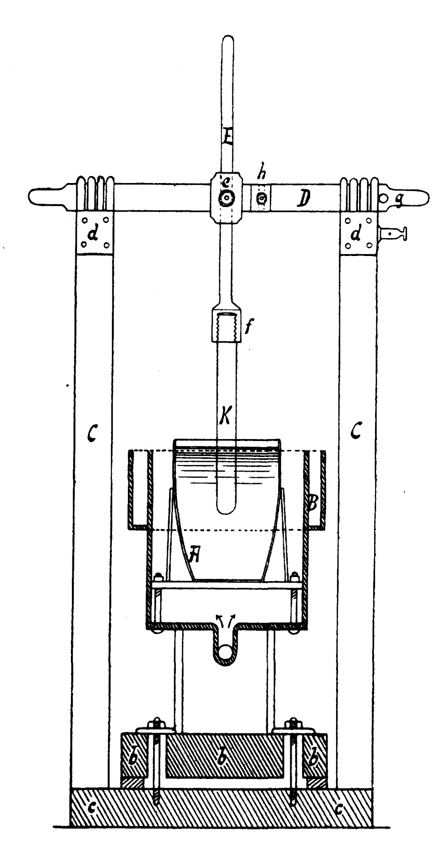


Fig. 1.

Die letztere Einstellung bedurfte noch einiger Hilfsapparate. Der eine derselben bestand aus einem Gestell, ganz ähnlich wie das Kathodengestell C konstruiert, welches aber zwischen den Säulen ein

vertikal verstellbares Eisentischchen mit aufgekitteter Spiegelglasplatte besass.

Der zweite bestand aus einem eisernen Querbalken, der statt der Kathode einen verstellbaren, mit stumpfer Glasspitze und mit Nonius versehenen Massstab trug, mittels dessen das Tischchen auf beliebige Höhe eingestellt werden konnte. War dies geschehen, so konnte durch Aufsetzen des Querbalkens mit der Kathode auf die Säulen und das Tischchen auch die Kathodenkuppe in den gewünschten Abstand von der Querbalkenauflage gebracht werden. Zur Berechnung der benetzten Kathodenfläche war dann nur noch der Stand des Elektrolytenspiegels unter jener Auflagefläche zu messen. Dies ermöglichte eine zweite vertikale Bohrung h im Querbalken D, durch welche ein Messingstift mit stumpf abgeschliffener Glasspitze so weit eingesenkt wurde, dass die letztere eben den Flüssigkeitsspiegel berührte. Der Stift wurde dann mittels der Schraube bei h in dieser Stellung fixiert und durch Vermittlung des Tischchenapparats mit dem erwähnten Massstab der fragliche Abstand gemessen. Die Differenz der für Kathodenkuppe und Glasstiftabstand gemessenen Werte ergab dann die Eintauchhöhe. In ähnlicher Weise konnte durch Variierung der Flüssigkeitsmenge jede gewünschte Eintauchhöhe und damit Elektrodenfläche eingestellt werden. Übrigens habe ich fast immer die gleiche Flüssigkeitsmenge (150 ccm) verwendet, wobei dann, solange weiter am Apparat nichts geändert wurde, durch Fixierung der Höhe von E auch die Kathodenfläche gegegeben war. Für die Beurteilung der Genauigkeit des Verfahrens ist wesentlich, dass eine horizontale Verschiebung der Kathode im Tiegel selbst um 5 mm und bei kräftigem Strom keine nachweisbare Änderung der Klemmenspannung zur Folge hat. Viel empfindlicher ist die Spannung gegenüber einer vertikalen Verschiebung der Kathode. Da aber die beschriebenen Hilfsapparate eine Reproduktion der vertikalen Stellung bis auf $^{1}/_{10}$ mm ohne jede Unbequemlichkeit gestatten, sind auch in dieser Beziehung die Fehler verschwindend klein.

Zur Messung der Klemmenspannung dieses Apparats diente ein von Reiniger in München angefertigtes Präzisionsvoltmeter mit einem Messbereich von 0—5 Volt, welches 0·001—0·002 Volt zu schätzen gestattete.

Die Kathoden verwendete ich bei diesem Verfahren stets in Form von Zylindern von 10 mm Durchmesser, deren unteres Ende halbkugelig abgedreht war, als Vergleichskathode einen auf einen Kupferkern aufgezogenen Platinzylinder derselben Form, welcher in einem Bad von reinem Platinchlorid elektrolytisch mit Platinmohr überzogen war. Von

Zeit zu Zeit wurde diese Platinkathode in konzentrierte Salpetersäure getaucht und wieder sorgfältig mit Wasser gewaschen, um etwa niedergeschlagene Spuren von Fremdmetallen zu entfernen. Frische Platinierung war nur notwendig nach einer mechanischen Beschädigung.

Diese Platinkathode ergab, wenn der Anodentiegel mit frischem Elektrolyten beschickt war, für eine bestimmte Stromdichte und Temperatur sehr rasch eine stundenlang konstant bleibende Klemmenspannung, welche unter gleichbleibenden Bedingungen von Fall zu Fall sehr nahe übereinstimmend gefunden wurde. Einen Beleg hierfür habe ich auf der Würzburger Versammlung der Bunsengesellschaft[1]) mitgeteilt, so dass er hier übergangen werden kann. Hier sei der Vollständigkeit halber noch der anfängliche Verlauf der Klemmenspannungsänderung in einem Beispiel demonstriert. Die Temperatur war 15°, Elektrolyt doppeltnormale Schwefelsäure, kathodische Stromdichte 0·12 A. qcm. Der Tiegel war frisch ausgerieben.

1/4	1/2	3/4	1	2	3	4	6	8	10	15	20	40 Min.
2·300	2·311	2·315	2·318	2·325	2·332	2·335	2·339	2·341	2·343	2·344	2·346	2·346 Volt.

Wenn der Tiegel schon längere Zeit polarisiert war, so wird die Klemmenspannung noch wesentlich rascher konstant. Bei Ausführung einer Überspannungsmessung wurde daher im allgemeinen zuerst die Platinkathode eingesetzt und bis zur Konstanz polarisiert, dann (unter Verwendung des Tischchenapparats) die Versuchskathode an ihre Stelle gebracht und rasch durch Änderung des äussern Widerstands die Stromstärke reguliert. Der Stromschluss geschah durch Aufsetzen des Querbalkens auf die Kathodenhaltersäulen. Zum Schluss des Versuchs wurden durch abermalige Substitution der Versuchskathode durch die Platinkathode die Platinwerte nochmals bestimmt. Nur wenn sie sich nicht wesentlich geändert hatten, konnte der Versuch als einwurfsfrei betrachtet werden. Die Differenzen der mit der Versuchskathode und mit der Platinkathode bestimmten Potentialwerte geben sehr nahe die Überspannung der Versuchskathoden an, weil die Überspannung der platinierten Platinkathode über die reversible Wasserstoffelektrode auch bei ziemlich hohen Stromdichten nur gering ist. Ich habe aber im folgenden meist auch diese mit der Substitutionsmethode erhaltenen Werte durch Addition des Potentials der platinierten Kathode (siehe unten Kapitel I) für die jedesmalige Stromdichte auf die Merkurosulfatelektrode umgerechnet und so in die Tabellen aufgenommen.

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie 8, 605 (1892). Foerster und Piguet haben inzwischen von dieser Konstanz Gebrauch gemacht zur Bestimmung von Anodenpotentialen (Zeitschr. f. Elektrochemie **10**, 714 (1904).



C. Verfahren der direkten Kathodenpotentialmessung.

Die Messungen wurden, wie schon erwähnt, dadurch ausgeführt, dass die stromdurchflossene Kathode mit einer Merkurosulfatelektrode kombiniert und die elektromotorische Kraft des Systems nach der Kompensationsmethode gemessen wurde. Um die störende Wirkung des Potentialgefälles innerhalb der stromdurchflossenen Elektrolyten auszuschliessen, habe ich die Anordnung gebraucht, welche Haber auf Luggins Vorschlag in seiner Arbeit über die elektrolytische Reduktion von Nichtelektrolyten[1]) zuerst angewendet hat. Es wird dabei die leitende Verbindung der Kathode mit der Merkurosulfatelektrode durch eine mit dem Elektrolyten gefüllte Glaskapillare bewerkstelligt, welche sich dicht an die Kathode anlegt.

Da in meinen Versuchen fast stets nur sehr gut leitende Elektrolyte Verwendung fanden, so dass das Potentialgefälle im Elektrolyten nur ein geringes blieb, hatte ich nicht nötig, wie es Haber beschreibt, grosse Sorgfalt auf die Auswahl der Kapillare zu legen. Ich habe stets ziemlich weite Kapillaren gewählt, so dass der Widerstand in der mit Schwefelsäure gefüllten Kapillare kein allzugrosser wurde. Da ausserdem eine grössere Genauigkeit der Potentialmessungen als etwa 1 bis 2 Millivolt für die meisten meiner Zwecke unnötig war, so konnte ich mich mit einem viel weniger empfindlichen Elektrometer begnügen, als es Haber angewendet hat.

Bei der grossen Zahl der für meine Arbeit nötigen Ablesungen war es mir wertvoll, das Mikroskop zu vermeiden. Ich habe daher den Quecksilberfaden des Kapillarelektrometers durch einen einfach konstruierten Projektionsapparat auf eine vor direktem Licht geschützte weisse Papierfläche projiziert. Weiter habe ich die Bequemlichkeit des Verfahrens durch eine Schaltungsart wesentlich gesteigert, welche gestattet, das gesuchte Potential direkt an einem Voltmeter abzulesen, so dass die Berechnung desselben aus dem Kompensationswiderstand wegfällt.

In dieser Form ist die Potentialmessungsmethode äusserst bequem anzuwenden und ist von Naumann und mir[2]) auch vielfältig benutzt worden, um das Potential an Kathoden bei elektrolytischen Reduktionen zu bestimmen, so dass ich es für zweckmässig halte, die Einzelheiten noch etwas näher zu beschreiben.

[1]) Diese Zeitschr. 32, 193 (1900).

[2]) Vgl. die folgende Abhandlung.

Schaltung der Apparate (Fig. 2).

P ist der Elektrolyseur mit der Kathode *K*, durch welchen die Batterie E_1 den im Ampèremeter *A* gemessenen, durch den Widerstand W_1 regulierten Arbeitsstrom sendet. Eine Wippe gestattet, die Klemmenspannung des Elektrolyseurs durch das Voltmeter *V* zu messen, wenn

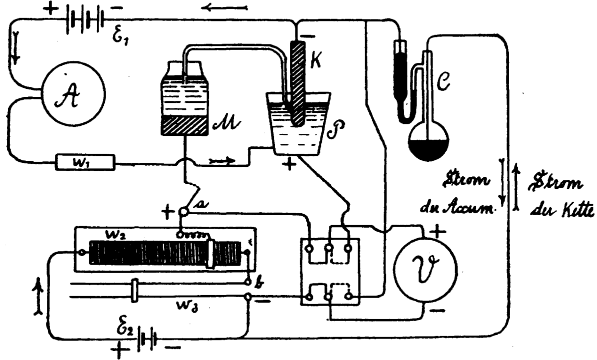


Fig. 2.

mit ihr die punktierte Verbindung hergestellt wird. Bei der ausgezogenen gezeichneten Stellung der Wippe verbindet dieselbe das Voltmeter mit den beiden Enden des variierbaren Widerstandes $w_2 + w_3$, durch welchen wiederum die Batterie E_2 (zwei hintereinandergeschaltete Bleiakkumulatoren) den Kompensationsstrom sendet. Das Voltmeter zeigt also in jedem Moment die Spannung zwischen jenen Widerstandsenden und damit auch, wenn das Elektrometer *C* stromlos erscheint, die E. K. an, welche zur Kompensation des Systems Kathode *K*—Elektrolyt—Merkurosulfatelektrode *M* notwendig ist.

Als Kompensationswiderstand habe ich mit Vorteil die Kombination eines Ruhstratschen Widerstands von 70 Ohm mit einem Gleitwiderstand aus dünnem Platiniridiumdraht verwendet. Als Voltmeter diente das oben schon erwähnte Instrument von Reiniger. Ich habe es von Zeit zu Zeit mit einem Siemensschen Präzisionsinstrument verglichen.

Die Kapillaren.

Die Kapillaren wurden aus gewöhnlichem Glasrohr von etwa 3·3 mm äusserm Durchmesser durch Ausziehen hergestellt, und zwar für vertikale Kathoden in der Form Fig. 3*a*, für horizontale in der Form 3*b*. Zwischen die Kapillare und die Merkurosulfatelektroden wird zweckmässig ein kleiner Glasapparat der in Fig. 3*c* gezeichneten Form eingeschaltet und durch Gummischlauch mit beiden verbunden. Der Teil *c* dient als Schwefelsäurereservoir und erlaubt durch kurzes Öffnen des

Hahnes, etwa in die Kapillare eingedrungene Gasbläschen zu entfernen.

Der Durchmesser der Kapillarenspitze betrug zwischen 0·5 und 0·8 mm. Ein Einfluss der verschiedenen Weite auf das Resultat konnte in keinem Falle nachgewiesen werden.

III. Vorbereitung der Elektroden und des Elektrolyten.

Ganz besonderer Wert musste in der vorliegenden Arbeit auf die Reinheit von Elektrode und Elektrolyt gelegt werden, weil es ja von vornherein sicher war, dass schon ganz minimale Verunreinigungen die zur Messung kommenden Werte stark beeinflussen werden. Es gilt dies für den Elektrolyten in viel höherm Masse, als für die Elektroden (Kathoden), weil eine ganz geringfügige Verunreinigung derselben, welche während der Elektrolyse an der Kathode abgeschieden wird, die allein in Betracht kommende äusserste Oberfläche der letztern unter Umständen viel stärker verunreinigen kann, als ein selbst mehrere Prozente betragender Gehalt der Kathodenmasse an einer fremden Substanz.

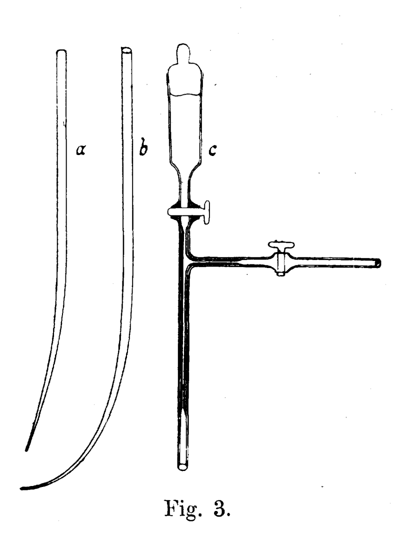


Fig. 3.

Diese Voraussage hat sich durch das Experiment vollauf bestätigt, und so habe ich mich bei den Kathodenmetallen mit den reinsten im Handel erhältlichen Sorten zufrieden gegeben und nur auf die völlige Reinhaltung der Oberfläche für den Moment der Messung Wert gelegt.

Vorbereitung der Elektroden.

Die Reinhaltung der Elektroden geschieht am sichersten durch Freilegen einer neuen Oberfläche für jeden Versuch. Ich habe dies fast stets durch Abreiben mit gereinigtem[1]) Seesand unter Verwendung reiner entfetteter Baumwolle[2]) und gleichzeitiges Abspülen mit reichlichen Mengen Wasser erreicht. Wird dabei eine direkte Berührung der Elektroden mit der Hand vermieden, so wird sie von reinem Wasser

[1]) durch mehrstündiges Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure und Auswaschen mit Wasser.

[2]) Chemisch reine Verbandwatte.

vollkommen benetzt. Die Oberfläche wird bei dieser Behandlung, je nach der Weichheit der Metalle, mehr oder weniger rauh. Schliesslich wurde die Elektrode mit reinem Alkohol und reinem Äther abgespült. Wenn die Elektroden eine hiervon abweichende Behandlung erfahren haben, ist es im folgenden besonders hervorgehoben.

Die Reinigung des Quecksilbers geschah in der üblichen Weise durch Waschen mit 20%iger Salpetersäure und Destillation im Vakuum.

Reinigung der Schwefelsäure.

Sehr geringe metallische Verunreinigungen der Schwefelsäure können die im folgenden dargestellten Resultate vollkommen verschleiern. Ich habe zwar nicht selten konzentrierte Schwefelsäure des Handels untersucht, welche allen Anforderungen bezüglich Reinheit genügt hat, aber meist ist dem nicht so.

In dem folgenden Verfahren habe ich ein Mittel gefunden, mit Sicherheit aus der reinen konzentrierten Schwefelsäure des Handels ein Präparat herzustellen, das für solche Versuche genügend rein ist.

In einem offenen Rundkolben wurde die konzentrierte Schwefelsäure zur Entfernung vorhandener arseniger Säure als Arsentrichlorid, unter Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff (aus Chlornatrium und Schwefelsäure entwickelt, welche zuvor mehrere Stunden, unter zeitweiligem Einwerfen von gepulvertem Chlornatrium auf 250° erhitzt war), zwei Stunden auf 250° erhitzt. Dann wurde der noch gelöste Chlorwasserstoff durch einen raschen Luftstrom ausgetrieben und die Säure aus einer Glasretorte, welche zur Hälfte mit haselnussgrossen Quarzstücken beschickt war, destilliert. Die Retorte lag in einem sog. Baboblech, und der aus diesem herausragende Teil war vollkommen mit Asbestpapier gedeckt. So geht die Destillation sehr glatt und rasch vor sich. Das erste chlorwasserstoffhaltige Destillat, etwa $^1/_{10}$, wurde verworfen. Der Rest konnte fast vollkommen abdestilliert werden.

Zum Verdünnen der Schwefelsäure wurde zweimal destilliertes Wasser verwendet, wie es im hiesigen Institut zu Leitfähigkeitsmessungen benutzt wird. Seine Reinheit wurde durch die Bestimmung der Leitfähigkeit kontrolliert.

IV. Die Wasserstoffpolarisation in verdünnter Schwefelsäure an Quecksilber.

A. Allgemeines über die Messungen.

Die Versuche wurden in dem früher von Tafel und Schmitz[1]) beschriebenen Apparat angestellt. Nur wurde bei den meisten Ver-

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie 8, 282 (1902). Fig. 93.



suchen der Abstand zwischen Porzellanzelle und Quecksilberoberfläche grösser als früher, nämlich ca. 30 mm genommen, was die Anwendung eines höhern Bechers und einer grössern Flüssigkeitsmenge im Kathodenraum (110 ccm) bedingte.

Die Kapillare wurde in der unten (Abschnitt VI, Fig. 7) näher bezeichneten Weise, mittels einer besondern Bohrung des ringförmigen Stopfens in den Apparat eingeführt und oberhalb des Gummistopfens mit einer Klammer gefasst, so dass sie leicht auf und ab bewegt und gedreht werden konnte.

Die Konstanthaltung der Temperatur geschah durch Umspülen des Elektrolyseurs mit einem kräftigen Wasserstrom, mittels eines mit Überlauf versehenen Glasmantels, in den das Wasser zentral von unten einströmte, und welcher eine bequeme Beobachtung der Vorgänge im Innern des Elektrolyseurs gestattete.

Für die Versuchsreihen bei konstanter Temperatur habe ich als Kühlflüssigkeit das Leitungswasser angewendet, dessen Druck mittels eines mit Überlauf versehenen Reservoirs konstant gehalten wurde. Die Temperatur des Kühlwassers blieb dann, wenn erst das in den Hausleitungen gestandene Wasser entfernt war, am gleichen Tage lange Zeit sehr konstant. Und auch an verschiedenen Tagen waren die Abweichungen nicht bedeutend. Die Temperatur im Elektrolyseur blieb bei Stromstärken von 0·01 — 1 A. recht konstant, stieg aber bei höhern Stromstärken nicht unbeträchtlich.

So fand ich bei einem Versuch, während dessen das Kühlwasser mit konstanter Geschwindigkeit zufloss: bei 0·01 A. 12·3°, bei 1 A. 13·0°, bei 2·5 A. (kurze Zeit) 13·8°, bei 5 A. (kurze Zeit) 15·5°.

Der Versuch, die Temperaturänderungen bei verschiedenen Stromstärken durch Variieren des Kühlwasserstroms auszugleichen, hat sich nicht bewährt.

Die kleinern Temperaturabweichungen bei verschiedenen Stromstärken oder an verschiedenen Tagen können übrigens leicht durch Umrechnung unter Verwendung der, wie unten beschrieben, bestimmten Temperaturkoeffizienten der Kathodenpotentiale eliminiert werden. Die Zahlen der nachfolgenden Tabellen für konstante Temperatur sind sämtliche auf 12° umgerechnet (vgl. Kapitel IV. C.). Es ist allerdings anzunehmen, dass bei den 1 Ampère übersteigenden Stromstärken die gemessenen Temperaturen nicht mehr ganz den wesentlich in Betracht kommenden entsprechen, so dass diese Versuche von vornherein mit einer Unsicherheit behaftet sind.

Bei den Versuchen über den Einfluss der Temperatur wurde eben-

falls Leitungswasser in konstantem raschen Strom verwendet, welches vor Eintritt in den Kühlmantel ein 5 m langes Schlangenrohr passierte, das in einem auf konstanter Temperatur gehaltenen, mit Wasser gefüllten Thermostaten lag.

Bei den Versuchen mit Quecksilber zeigte sich eine grosse Tendenz der Schwefelsäure, zwischen Glas und Quecksilber hineinzukriechen. Man sieht nach längerm Gang der Elektrolyse bei höhern Stromdichten zwischen Quecksilber und Glaswand Gasblasen aufsteigen, und wenn hier und da umgeschüttelt wird, so kann es so weit kommen, dass Gasblasen durch das Quecksilber hindurchtreten, also am Boden des Glasgefässes unter der Quecksilbermasse gebildet werden. Dadurch muss die Stromdichte kleiner ausfallen, als beabsichtigt. Der Fehler hat sich aber selbst im letztgenannten Falle nur geringfügig erwiesen und war, wenn es sich nur um den Rand handelt, überhaupt nicht mehr nachweisbar. Es lässt sich dieses Einkriechen der Schwefelsäure vermeiden, wenn man das Glas innen mit einer dünnen Paraffinschicht überzieht. Die mit einem so vorbereiteten Glase angestellten Resultate ergaben das gleiche Resultat wie die andern.

Es möchte vielleicht von vornherein erscheinen, dass bei den im folgenden beschriebenen Resultaten die Bewegung der Kathodenflüssigkeit eine wesentliche Rolle spielen müsste. Dem ist aber nicht so. Ich habe mich wiederholt überzeugt, dass, wenigstens bei kathodischen Stromdichten über 0·0004 A. qcm, eine künstliche Bewegung der Kathodenflüssigkeit keinen bleibenden Einfluss auf die Höhe des Kathodenpotentials hat. Wurde der ganze Elektrolyseur mit der Hand umgeschwenkt, so dass eine lebhafte Bewegung von Quecksilber und Elektrolyt eintrat, so hatte dies allerdings den Erfolg, dass das Potential vorübergehend sank, es stellte sich aber sehr rasch wieder auf den alten Wert ein. Dieses vorübergehende Sinken der Spannung ist zweifellos der Bewegung (Erneuerung) der Quecksilberoberfläche zuzuschreiben, denn das Einleiten eines kräftigen Stromes Wasserstoff in die Kathodenflüssigkeit, hatte keinen Einfluss auf die Potentialhöhe, solange nicht dadurch die Quecksilberoberfläche in sichtliche Bewegung kam. Wurde eine solche absichtlich hervorgebracht dadurch, dass der Wasserstoff direkt über die Quecksilberoberfläche geleitet wurde, so wurden die Potentialwerte herabgedrückt, und zwar mit zunehmender Stärke des Wasserstoffstromes stärker (bei 0·004 A. qcm im Maximum um 20 Millivolt). Sobald aber der Gasstrom abgestellt wurde, stellte sich der alte Wert wieder her. Ganz den gleichen Effekt hatte das Einleiten eines Sauerstoffstromes, so dass auch eine chemische Wirkung des Wasser-

stoffs ausgeschlossen ist, und es sich nur um eine Folge der Bewegung der Elektrodenmasse handeln kann.

Bei festen Kathodenflächen ist die Stellung der Haber-Luggin-schen Kapillare durch die Berührung beider eindeutig festgelegt. Nicht so bei der Quecksilberoberfläche, welcher der Kapillare ziemlich stark ausweichen kann. Ich habe besondere Versuche angestellt über den Einfluss der Art des Anlegens der Kapillare. Sie ergaben, dass dieser Einfluss verschwindend klein ist. Einerlei ob die Kapillare eben an die glatte Oberfläche angelegt wurde, oder ob sie so weit eingetaucht wurde, dass ein geringes weiteres Eintauchen ein Untertauchen zur Folge hatte, wurden unter sonst gleichen Umständen dieselben Kathodenpotentiale beobachtet. Übrigens wurde die Stellung der Kapillare bei den meisten Versuchen so gewählt, dass eben Berührung mit der Quecksilberoberfläche statt hatte, ohne dass dieselbe merklich deformiert wurde.

Weiter ist noch der Einfluss des Anlegens der Kapillare an verschiedenen Stellen der Elektrodenoberfläche zu besprechen. Die oben beschriebene Art der Einführung der Kapillare gestattete, dieselbe einmal, ungefähr in der Mitte der kreisförmigen Quecksilberfläche anzulegen und von da aus, durch Drehen des Kapillarenstiels, in einem Halbkreis nach beiden Seiten hin Punkte mit beliebigem Abstand von der Glaswand aufzusuchen.

Bei der Stellung von poröser Zelle und Quecksilberoberfläche zueinander, wie sie oben beschrieben wurde (Abstand 30 mm), hat sich ein sicher messbarer Einfluss der Stelle, an welcher die Kapillare angelegt wurde, nicht ergeben, selbst dann nicht, wenn die Kapillare da angelegt wurde, wo die Wölbung des Meniskus beginnt. Wenn aber der Abstand zwischen Quecksilberoberfläche und Zelle wesentlich kleiner als 30 mm war, so ergab die Messung in der Mitte meist ein deutlich, wenn auch nicht beträchtlich höheres Resultat, als gegen den Rand zu. Zum Beispiel betrug bei einem Abstand von von 6 mm für die Stromdichte 0·004 A. qcm, dieser Unterschied 5—10 Millivolt. Solch kleine Abstände wurden daher vermieden.

Endlich war noch zu untersuchen, ob die Menge des als Kathode dienenden Quecksilbers einen Einfluss auf die Höhe des Kathodenpotentials, oder wenigstens auf die Geschwindigkeit ausübe, mit welcher sich nach Schliessen des Stromes der konstante Potentialwert einstellt. Ich habe die Menge des Quecksilbers zwischen 15 ccm und 75 ccm variiert und einen solchen Einfluss nicht erkennen können.

B. Abhängigkeit des Kathodenpotentials am Quecksilber von der Stromdichte.

Die Versuche wurden übereinstimmend so ausgeführt, dass zunächst mit einer Stromdichte von 0·004 elektrolysiert wurde, bis das Kathodenpotential etwa 5—10 Minuten konstant geblieben war. Dieser konstante Wert wurde, ausser bei den Versuchen mit 40%iger Schwefelsäure sehr rasch (in 1—2 Minuten) erreicht, so dass meist nur die erste Ablesung einen deutlich geringen Wert (4—10 Millivolt) ergab. Bei einigen Versuchen, insbesondere solchen mit verdünnter Schwefelsäure, fiel es auf, dass sich ein abnorm niederes (um etwa 15 Millivolt niederes) Potential mehrere Minuten lang hielt, welches beim Umschütteln des Apparates sofort in das normale überging.

Hatte sich das Potential eingestellt, so wurden durch möglichst rasches Variieren des Widerstandes nacheinander die Stromdichten 0·003, 0·002, 0·001 und 0·0004 A. qcm eingestellt und jedesmal der zugehörige Potentialwert beobachtet. Dann wurden dieselben Stromdichten in der Reihenfolge rückwärts wieder eingestellt und die Beobachtungen wiederholt. Sie ergaben meist genau dasselbe Resultat wie vorher. Unter Umständen wurde derselbe Gang nochmals durchgemacht, dann aber wurden, ebenfalls wieder so rasch als möglich, nacheinander die höhern Stromdichten 0·01, 0·02, 0·03 und 0·04 A. qcm eingestellt und die zugehörigen Potentiale gemessen. Auch diese Reihe wurde mindestens noch einmal rückwärts und wieder vorwärts durchgenommen, und schliesslich wurden die Messungen auf die höhern Stromdichten bis zu 0·2 A. qcm ausgedehnt. Zum mindesten immer am Beginn und Schluss einer solchen Reihe wurde Temperatur und Zeit notiert, bei den höhern Stromdichten meist bei jeder Potentialablesung die Temperatur. Zur Verdeutlichung dieses Verfahrens sei eines der Versuchsprotokolle ausführlicher mitgeteilt.

Um die Stromdichte rasch in den weiten, eben bezeichneten Grenzen variieren und messen zu können, war eine besondere Apparatur notwendig. Ich benutzte zur Messung ein Präzisionsampèremeter von Siemens u. Halske mit drei Messbereichen, welches vor jeder neuen Stromdichtenreihe umgestöpselt wurde. Es wurde mit zwei verschiedenen Schaltungen der stromliefernden Akkumulatorenbatterie (meist zu 4 und 6 Volt) gearbeitet; die weitere Regulierung der Stromstärke geschah im groben mittels eines Widerstandes von im ganzen 168 Ohm aus 1 mm starkem[1]) Nickelindraht, welcher in acht Abteilungen von 2×50,

[1]) Die Widerstände wurden so dick im Draht gewählt, damit auch bei den höhern Stromstärken der Einfluss der allmählichen Erwärmung des Widerstandes

Tabelle 1. (Versuchsprotokoll.)

Kathodenfläche 25 qcm. Kathodenflüssigkeit 110 ccm. 2-norm. Schwefelsäure. Zellenkuppe 29 mm über dem Quecksilberspiegel.

Zeit	Ampère 0·1	0·075	0·05	0·025	0·01	Temp.
2	1·803	—	—	—	—	12·1°
4	1·805	—	—	—	—	12·3
	Quecksilber umgeschüttelt.					
12	1·822	—	—	—	—	12·3
19	1·823	—	—	—	—	—
	—	1·811	—	—	—	—
	—	—	1·792	—	—	—
	—	—	—	1·760	—	—
	—	—	—	—	1·720	12·3
	—	—	—	1·760	—	—
	—	—	1·792	—	—	—
	—	1·811	—	—	—	—
27	1·824	—	—	—	—	12·3
29	1·824	—	—	—	—	—
	—	1·810	—	—	—	—
	—	—	1·792	—	—	—
	—	—	—	1·762	—	—
	—	—	—	—	1·720	12·2
	—	—	—	1·760	—	—
	—	—	1·792	—	—	—
	—	1·810	—	—	—	—
41	1·825	—	—	—	—	12·4
	0·1	0·25	0·5	0·75	1·0	
42	1·825	—	—	—	—	—
	—	1·865	—	—	—	12·5°
	—	—	1·897	1·917	—	—
51	—	—	—	—	1·930	12·9
53	—	—	—	—	1·930	13·0
	—	—	—	1·916	—	—
	—	—	1·897	—	—	12·9
	—	1·866	—	—	—	12·8
59	1·824	—	—	—	—	12·8
	—	1·864	—	—	—	—
	—	—	1·897	—	—	12·7
	—	—	—	1·917	—	—
	—	—	—	—	1·931	13·0
	1·0	1·5	2·5	5·0		
	—	1·953	—	—	—	13·1°
	—	—	1·977	—	—	13·7
	—	—	—	2·022	—	15·5
	Zur Abkühlung 20′ auf 1 Ampère gehalten.					
90	—	—	1·977	—	—	13·8°
	—	—	—	2·023	—	15·5

vermieden blieb, was die rasche Einstellung der konstanten Stromstärken sehr erleichterte.

2×20, 2×10, 5 und 2 Ohm durch kräftige Hebelschalter geschaltet werden konnte. Die noch fehlende Abteilung von 3 Ohm bestand aus einem Kurbelwiderstand aus demselben Draht in zehn Abteilungen. Die genaue Einstellung der Stromstärke endlich geschah durch einen Gleitkontakt zwischen starken Platiniridiumdrähten.

All dies war so montiert, dass der Beobachter des Ampèremeters bequem und rasch die verschiedenen Widerstände variieren konnte. Selbstverständlich war zur Beherrschung dieser Apparatur eine gewisse Übung notwendig.

Da die meisten Versuche dieser Art mit doppeltnormaler Schwefelsäure ausgeführt sind, so sollen sie allein hier Berücksichtigung finden. Sie sind in der Tabelle 2 zusammengestellt, und zwar sind die Versuche 5., 6., 7., 8. die massgebenden, weil bei den andern der Abstand der Zelle von der Quecksilberoberfläche (siehe oben) zu klein genommen worden war, nämlich für 1. und 2. zwischen 5 und 10 mm, für 3·5 mm für 4. 9 mm.

In diesen letztern Versuchen weichen insbesondere die Potentialwerte bei niedern Stromdichten untereinander und von denen der übrigen Versuche ziemlich stark ab.

Tabelle 2.

Kathodenpotentiale an Quecksilber in 2-norm. H_2SO_4 bei 12°.

Stromdichte A. qcm	Versuchsnummer							
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
0·0004	—	—	1·688	1·691	1·707	1·710	1·707	1·719
0·001	—	1·734	1·743	1·739	1·752	1·754	1·751	1·760
0·002	—	1·763	1·778	1·775	1·784	1·786	1·785	1·792
0·003	—	—	—	1·800	—	1·8055	1·804	1·810
0·004	1·780	1·805	1·813	1·816	1·818	1·820	1·818	1·825
0·01	1·837	1·856	1·852	1·861	1·857	1·8585	1·860	1·865
0·02	1·884	1·895	1·887	1·900	1·888	1·890	1·891	1·898
0·03	1·912	1·914	1·902	1·922	1·906	1·9065	1·909	1·918
0·04	1·928	1·930	1·919	1·935	1·922	1·923	1·922	1·932
0·06	1·951	1·952	1·942	—	1·942	1·942	1·942	1·956
0·08	1·965	1·967	1·961	—	1·958	1·958	1·957	—
0·10	1·975	1·981	1·972	—	1·972	1·970	1·973	1·981
0·12	1·988	1·993	1·980	—	1·983	1·982	1·985	—
0·14	1·999	—	—	—	—	—	—	—
0·16	2·008	2·011	1·996	—	2·002	2·001	2·003	—
0·20	—	—	—	—	—	2·011	2·017	2·031

Die Versuche 5., 6., 7. und 8. ergeben unter sich gut übereinstimmende Werte. Diese Werte für verschiedene Stromdichten schliessen sich sehr nahe einer logarithmischen Kurve an, und zwar gilt dies zwischen $I = 0{\cdot}0004$ und $I = 0{\cdot}04$ sehr scharf.

Bei höhern Stromdichten wächst das Potential rascher als der

Logarithmus der Stromdichte. Diese Verhältnisse erhellen am besten aus der folgenden Zusammenstellung, in welche die in ihren Einzelwerten sehr nahe übereinstimmenden Versuche 5., 6. und 7. in Mittelwerte vereinigt sind.

Die Tabelle 3 enthält in der ersten Kolumne die Stromdichten und daneben unter $\varepsilon_{5,6,7}$ und ε_8 die zugehörigen Potentiale.

Unter $b_{5,6,7}$ und b_8 sind die Unterschiede dieser Potentiale von der bei der zehnfachen Stromdichte beobachteten eingeschrieben, also zum Beispiel bei Stromdichte 0·001 für b_8, 0·105 als die Differenz der bei 0·01 und 0·001 beobachteten Potentiale 1·865 und 1·760. Wenn die Abhängigkeit des Potentials von der Stromdichte genau von der Art der Gleichung:

$$\varepsilon = a + b \log I$$

wäre, so müssten jene Differenzen b konstant sein.

Tabelle 3.

A. qcm.	$\varepsilon_{5,6,7}$	$b_{5,6,7}$	ε_8	b_8
0·0004	1·708	0·111	1·719	0·106
0·001	1·752	0·1065	1·760	0·105
0·002	1·785	0·105	1·792	0·106
0·003	1·805	0·102	1·810	0·108
0·004	1·819	0·103	1·825	0·107
0·01	1·8585	0·113	1·865	0·116
0·02	1·890	0·124	1·898	0·133
0·03	1·907	—	1·918	—
0·04	1·922	—	1·932	—
0·06	1·942	—	1·956	—
0·08	1·958	—	—	—
0·10	1·972	—	1·981	—
0·12	1·983	—	—	—
0·14	—	—	—	—
0·16	2·002	—	—	—
0·20	2·014	—	2·031	—

Es lag nahe, diese Versuche auch auf noch tiefere Stromdichten zu verfolgen. Ich habe das unter Ersatz des Ampèremeters durch ein Spiegelgalvanometer getan, aber nur bis etwa 0·00008 A. qcm habe ich brauchbare Einstellungen des Polarisationswertes erhalten, und auch diese wurden bleibend etwas verändert, wenn in die Flüssigkeit ein Gasstrom eingeleitet wurde. Ausserdem waren die Einstellungen verschieden, je nachdem die eingestellte Stromdichte von oben oder von unten her erreicht war. Bei noch tiefern Stromdichten liessen sich (auch wenn der Elektrolyt vorher mit Wasserstoff gesättigt war) irgendwie konstante Werte nicht mehr erzielen. Es walten also dann offenbar wesentlich andere Faktoren im Elektrolyseur vor, als bei den mich speziell interessierenden höhern Stromdichten, und ich habe daher die Versuche nicht weiter verfolgt.

C. Abhängigkeit des Kathodenpotentials am Quecksilber von der Temperatur.

Die gleichen Versuche mit doppelt normaler Schwefelsäure, wie im vorigen Kapitel beschrieben, wurden bei verschiedenen Temperaturen wiederholt (Versuchsanordnung siehe oben), und zwar bei 26·4°, 38·5° und 39·3°. Auch hier hat sich im allgemeinen die gleiche Abhängigkeit zwischen Stromdichte und Potential gezeigt, und auch hier gilt die logarithmische Beziehung recht scharf zwischen 0·0004 und 0·04 A. qcm. Die in die Tabelle 4 eingesetzten Werte b haben die gleiche Bedeutung wie in Tabelle 3.

Tabelle 4.

A. qcm	12·4°		26·4°		38·5°		39·3°		51°	
	ε	b	ε	b	ε	b	ε	b	ε	b
0·0004	1·718	0·106	1·665	0·112	1·612	0·119	1·610	0·121	—	—
0·001	1·759	0·105	1·713	0·111	1·661	0·118	1·660	0·118	—	—
0·002	1·791	0·106	1·7465	0·1115	1·697	0·118	1·6955	0·1215	—	—
0·003	1·809	0·108	1·7665	0·1115	1·717	0·119	1·7155	0·1225	—	—
0·004	1·824	0·107	1·777	0·114	1·731	0·119	1·731	0·121	1·699	0·123
0·01	1·864	0·116	1·824	0·116	1·779	0·121	1·778	0·128	1·747	0·131
0·02	1·897	0·133	1·858	0·131	1·815	0·134	1·817	0·141	1·785	0·146
0·03	1·917	—	1·878	—	1·836	—	1·838	—	1·809	—
0·04	1·931	—	1·891	—	1·850	—	1·852	—	1·822	—
0·06	1·955	—	1·912	—	—	—	1·865	—	1·844	—
0·08	—	—	—	—	1·887	—	1·892	—	1·863	—
0·10	1·980	—	1·940	—	1·900	—	1·906	—	1·878	—
0·14	—	—	1·963	—	1·924	—	—	—	—	—
0·20	2·030	—	1·989	—	1·949	—	1·958	—	1·931	—

Es zeigt sich also, dass wohl die Potentialwerte selbst mit der Temperatur fallen[1]), und zwar bei tiefen Stromdichten sehr beträchtlich, z. B. für 0·001 A. qcm und eine Temperaturdifferenz von ca. 25° um 0·1 Volt, dass aber die Werte für b in der Gleichung:

$$\varepsilon = a + b \log I$$

mit der Temperatur etwas ansteigen.

Wenn man aus den Werten für b innerhalb der Grenzen, in denen die logarithmische Beziehung genau gilt ($I = 0·0004$ bis $0·04$) das Mittel nimmt, so erhält man folgende Tabelle

12 °	0·105
12·4°	0·106
26·4°	0·112

[1]) Zu einem scheinbar entgegengesetzten Resultat gelangte früher Roszkowski (Diese Zeitschr. **15**, 315. 1899), als er die Polarisation von Quecksilber für gleiche polarisierende Kräfte bei 17—20° und 79—87° verglich. Es rührt dies wohl daher, dass bei höherer Temperatur die Stromstärke wesentlich höher war als bei tiefer.



38·5°	0·119
39·3°	0·121

aus welcher zu ersehen ist, dass in erster Annäherung die Werte für b der Temperatur proportional wachsen. Für eine schärfere Präzisierung dieser Verhältnisse reicht die Genauigkeit der von mir verwendeten Versuchsanordnung und Messmethode nicht aus. Immerhin scheint mir auch schon das vorliegende Resultat von einigem Wert zu sein.

Aus diesen Versuchen wurden die Temperaturkoeffizienten berechnet, welche, wie oben hervorgehoben, benutzt worden sind, um die bei wenig von 12° abweichenden Temperaturen gemessenen Werte für genau 12° umzurechnen. Es errechnete sich pro Celsiusgrad für die übergedruckten Stromdichten die untergedruckten Korrekturen in Millivolt.

0·0004	0·001	0·002	0·003	0·004	0·01	0·02	0·03	0·04	0·06	0·1	0·2
3·8	3·3	3·3	3·0	3·3	2·9	2·8	2·8	2·9	3·0	2·9	2·9

Die sich aus den Temperaturabweichungen bei den einzelnen Versuchen ergebenden Korrekturen waren also in allen Fällen nur geringfügig.

D. Abhängigkeit des Kathodenpotentials am Quecksilber von der Säurekonzentration.

In ganz ähnlicher Weise wie die Versuche mit doppeltnormaler Schwefelsäure habe ich solche mit $^1/_{10}$-, $^1/_5$-, $^1/_1$-normaler und endlich mit 40, 25 $^0/_0$iger Säure angestellt. Dabei wurde als Hilfselektrode für die normale Säure die Merkurosulfatelektrode in normaler Schwefelsäure verwendet, während bei allen übrigen Konzentrationen die Merkurosulfatelektrode in doppeltnormaler Säure Anwendung fand. In den Fällen, in welchen die Konzentrationen im Elektrolyseur und in der Normalelektrode nicht übereinstimmten, wurde der oben gezeichnete, mit der Kapillare direkt verbundene Glasapparat mit derselben Säure beschickt, wie der Elektrolyseur und zwischen diesen Glasapparat und die Hilfselektrode noch ein kleines Erlenmeyerkölbchen mit der gleichen Säure geschaltet. In der Tabelle 5 sind die so direkt beobachteten Werte zusammengestellt, nur bei $^1/_1$-norm. H_2SO_4 ist die Differenz zwischen der Merkurosulfatelektrode in $^1/_1$- und $^2/_1$-norm. Schwefelsäure (nach Wilsmore 0·005 Volt) von den beobachteten Werten subtrahiert.

Bei diesen Versuchen liefert die direkte Messung die Summe der Potentialsprünge an der Kathode des Elektrolyseurs und an der Hilfselektrode vermehrt beziehungsweise vermindert um die elektromotorische Kraft, welche an der Berührungsstelle der verschieden konzentrierten Schwefelsäuren auftritt.

Tabelle 5.

A. qcm	$^1/_{10}$-n. H_2SO_4		$^1/_5$-n. H_2SO_4		1-n. H_2SO_4		2-n. H_2SO_4		2-n. H_2SO_4		40·25°/₀ H_2SO_4	
	ε	b	ε	b	ε	b	ε	b	ε	b	ε	b
0·00004	1·621	0·106	1·575	0·147	—	—	—	—	—	—	—	—
0·0002	1·695	0·107	1·677	0·124	—	—	—	—	—	—	—	—
0·0004	1·727	0·107	1·722	0·105	1·718	0·113	1·708	0·111	1·719	0·106	—	—
0·001	1·762	0·119	1·764	0·107	1·769	0·106	1·752	0·106	1·760	0·105	1·563	0·234
0·002	1·802	0·133	1·798	0·109	1·797	0·105	1·785	0·105	1·792	0·106	1·615	0·231
0·003	1·818	0·156	1·817	0·126	1·815	0·109	1·805	0·102	1·810	0·108	1·654	0·206
0·004	1·834	0·172	1·827	0·145	1·831	0·108	1·819	0·103	1·825	0·107	1·713	0·159
0·01	1·886	—	1·871	0·191	1·875	—	1·858	0·113	1·865	0·116	1·797	0·117
0·02	1·935	—	1·909	—	1·902	—	1·890	0·124	1·898	0·133	1·836	0·117
0·03	1·974	—	1·943	—	1·924	—	1·907	—	1·918	—	1·860	—
0·04	2·006	—	1·972	—	1·939	—	1·922	—	1·932	—	1·872	—
0·06	—	—	—	—	—	—	1·942	—	1·956	—	1·889	—
0·08	—	—	2·062	—	—	—	1·958	—	—	—	—	—
0·10	—	—	—	—	—	—	1·972	—	1·981	—	1·914	—
0·12	—	—	—	—	—	—	1·983	—	—	—	—	—
0·16	—	—	—	—	—	—	2·002	—	—	—	—	—
0·20	—	—	—	—	—	—	2·014	—	2·031	—	1·953	—

Diese elektromotorische Kraft lässt sich leider nicht mit Sicherheit genau berechnen, aber sicher sind sie für grosse Konzentrationsverschiedenheiten recht beträchtlich. So berechnet sie sich für $^1/_{10}$-norm. Schwefelsäure gegen doppeltnormale Säure nach der Formel[1]):

$$\pi = \frac{\frac{l_K}{n_e} - \frac{l_A}{n_e'}}{l_K + l_A} R \,.\, T \ln \frac{p}{p_1},$$

wenn man (ziemlich willkürlich) für l_K 296, für l_A 41·9, für $\frac{p}{p_1}$ 16·4 (aus dem Äquivalentleitvermögen berechnet) einsetzt zu 0·057 Volt.

Desto auffallender ist es, dass die bei den obengenannten Versuchen direkt beobachteten auf gleiche Temperatur reduzierten Werte für die Konzentration $^1/_{10}$- bis $^2/_1$-norm. innerhalb gewisser Grenzen der Stromdichten nur sehr wenig voneinander abweichen. Die Unsicherheit über die Grösse der Korrektur hält mich davon ab, die sämtlichen korrigierten Werte aufzuführen. Es genügt wohl zum Vergleich, sie für eine Stromdichte anzugeben. Die durch die Konzentrationsverschiedenheit bedingte elektromotorische Kraft wirkt (bei verdünntem Elektrolyten) derjenigen des Systems Kathode-Hilfselektrode entgegen. Sie wäre also den beobachteten Werten hinzuzuaddieren. Es berechnen sich dann für die Stromdichte 0·001 die folgenden Potentiale für die übergedruckten Konzentrationen.

[1]) Le Blanc, Lehrbuch der Elektrochemie (2. Aufl.) S. 171.

$^1/_{10}$-norm.	$^1/_5$-norm.	$^1/_1$-norm.	$^2/_1$-norm.
1·824	1·809	1·769	1·752
			1·760

Bei der 40 %igen Säure müsste die Korrektur in umgekehrtem Sinne angebracht werden. Sie betrüge unter analogen Annahmen, wie oben berechnet — 0·008, der korrigierte Potentialwert für die Stromdichte 0·001 A qcm, also 1·555.

Jedenfalls also ergibt sich aus diesen Versuchen, dass der Einfluss der Konzentration des Elektrolyten zwischen $^1/_{10}$- und 2-norm. ein verhältnismässig geringer ist, beim Übergang zu höhern Konzentrationen aber beträchtlicher wird. Ferner ist hervorzuheben, dass auch bei den verdünnten Säuren die logarithmische Beziehung zwischen Potential und Stromdichte in weiten Grenzen bestehen bleibt, diese Grenzen aber bei verdünnter Säure etwas gegen die kleinen Stromdichten hingerückt erscheinen. In der Tabelle sind diese Grenzen durch Umrahmung angegeben.

Die gleichen Grenzen gelten für die oben hervorgehobene nahe Übereinstimmung der Potentialwerte bei gleicher Stromdichte und wechselnder Konzentration. Diese Übereinstimmung macht die Gleichheit der Werte b in der Tabelle für jenes Gebiet selbstverständlich. Es ist aber hervorzuheben, dass diese Gleichheit der b-Werte auch für die wie oben angegebenen korrigierten Potentialwerte bestehen bleibt.

E. Depression an Quecksilber.

Wie schon in der Einleitung hervorgehoben, tritt am Quecksilber die Depressionserscheinung sehr stark zurück. In 2-norm. Schwefelsäure habe ich sie überhaupt nicht beobachtet, selbst nicht bei sehr tiefen Stromdichten und auch nicht bei einem Versuche, bei welchem mit 0·04 A. qcm ohne Trennung von Kathoden- und Anodenraum 6 Stunden lang polarisiert wurde. Das Potential blieb während dieser ganzen Zeit konstant, und als der Apparat über Nacht stromlos gestanden hatte, stellte sich bei Fortsetzung der Polarisation das frühere Potential sofort wieder ein.

Dagegen trat eine Art Depression ein, wenn mit sehr kleinen Stromdichten in 40 %iger Schwefelsäure gearbeitet wurde.

Bei einem bei 12° ohne poröse Zelle unter häufigem Wechsel der Stromdichte ausgeführten Versuch wurde bei 0·004 A. qcm, welche von oben her erreicht waren, das Potential 1·72 beobachtet, woran halbminutenlanges Unterbrechen des Stroms nichts änderte. Als aber der Strom 2 Minuten unterbrochen blieb, zeigte sich ein Potential von

etwa 1·39, welches bei gleichbleibender Stromstärke sich eine halbe Stunde erhielt, trotzdem der Apparat kräftig bewegt wurde. Als aber zeitweise die Stromdichte auf 0·04 A. qcm erhöht worden war, ergab sich für 0·004 wieder der Wert 1·7. Es wird also das Quecksilber von hochprozentiger Säure ohne Strom in einen Depressionszustand übergeführt, aus dem es wohl mit 0·04, nicht mehr aber mit 0·004 A. qcm herausgerissen wird. Bei 0·0008 A. qcm habe ich das Eintreten einer plötzlichen Depression (um etwa 0·2 Volt) auch während der Polarisation beobachtet.

V. Die Wasserstoffpolarisation in verdünnter Schwefelsäure an Kadmium.

A. Potentiale bei Ausschluss der Anodenflüssigkeit.

Die Verfolgung der Abhängigkeit des Kathodenpotentials von der Stromdichte ist für das Kadmium nicht in der gleichen, einfachen Weise möglich, wie für das Quecksilber, weil die Potentialwerte für eine bestimmte Stromstärke sich viel langsamer als beim Quecksilber konstant einstellen (5—25 Minuten) und sich verschieden einstellen, je nach der Strombeanspruchung, welche die Kathode vorher erfahren hat. Solche Versuche wurden bei 10—11° mit doppeltnormaler Schwefelsäure in dem oben (II. B.) beschriebenen Apparat ausgeführt, wobei aber zur Trennung von Anoden- und Kathodenraum eine Tonzelle mit halbkugeligem Boden in den Platintiegel (mittels eines Glasdreiecks) eingestellt wurde. Die Kadmiumelektrode (Form vgl. oben) wurde vor jedem Versuch mit Sand und Wasser abgerieben. Die eintauchende Fläche war 10 qcm. Der Apparat wurde so vorbereitet, dass mit dem Eintauchen der Elektrode in den Elektrolyten Stromschluss in ungefähr der gewünschten Stärke stattfand, und ebenso erst durch das Herausnehmen der Strom unterbrochen wurde.

Je nachdem nun die abgeriebene Elektrode jedesmal nur bei einer Stromdichte untersucht wurde (I), oder aber die ursprüngliche Einstellung für 0·01 (II) oder 0·025 (III) geschah und von da aus die höhern Stromdichten so rasch als möglich (vgl. Abschnitt IV B.) durch Herausnehmen von Widerstand erreicht wurden, ergaben sich folgende Potentialwerte für die übergedruckten Stromdichten.

Tabelle 6.

	0·01	0·025	0·05	0·075	0·1	0·125	0·15 A. qcm
I.	1·782	1·838	1·875	1·886	1·891	1·904	1·910
	—	1·837	1·865	1·879	1·893	1·908	1·898
II.	1·782	1·858	1·900	1·935	1·952	1·962	1·972

	0·01	0·025	0·05	0·075	0·1	0·125	0·15 A. qcm
III.	—	1·838	1·888	1·915	1·938	1·940	1·950
IIIa.	—	1·800	1·857	1·890	1·915	1·930	—
Hg	1·858	—	1·932	—	1·972	1·986	1·997

Einen massgebenden Wert können nur die Zahlen der Reihen I. beanspruchen, weil jene der übrigen Reihen von der Raschheit des Aufeinanderfolgens der einzelnen Ablesungen abhängig sind. So sank z. B. das Potential nach Beobachtung des Wertes II 0·15 A. von 1·898, als die 0·15 A. zwei Minuten konstant erhalten wurden, um 0·014, und wenn man, wie beim Quecksilber beschrieben, die Reihe rasch wieder zurückgeht, so findet man viel tiefere Werte als beim Aufwärtsgehen, so z. B. für die Reihe III, die unter IIIa der Tabelle beigefügten Werte.

Die eben geschilderten Befunde lassen sich, im Zusammenhalt mit den am Quecksilber beobachteten, kaum anders deuten, als dass mit der Strombeanspruchung der Kadmiumelektrode eine Veränderung ihrer Oberfläche verbunden sei, welche auf die Höhe des Potentials einen nicht sehr grossen, aber doch deutlich hervortretenden Einfluss habe. Die Veränderung der Oberfläche scheint mit wachsender Stromdichte stärker zu werden. So sind auch die Zahlen der Reihe I nicht im selben Masse miteinander vergleichbar, wie die an Quecksilber für verschiedene Stromdichten bestimmten Potentialwerte, weil eigentlich bei jeder Stromdichte die Kadmiumelektrode in einem durch eben diese Stromdichte hervorgerufenen besondern Zustand untersucht wird.

Ich habe es aus diesen Gründen unterlassen, am Kadmium dem gesetzmässigen Zusammenhang zwischen Stromdichte und Kathodenpotential näher nachzugehen. Immerhin ist schon aus den oben gegebenen Zahlen zu ersehen, dass die Potentialwerte und damit also auch die Überspannungswerte an Kadmium in doppeltnormaler Schwefelsäure nur weniger als 0·1 Volt kleiner sind als die des Quecksilbers (*Hg*), und dass die Kurve der Abhängigkeit von Stromdichte und Potential ungefähr der beim Quecksilber parallel geht, also in erster Annäherung ebenfalls eine logarithmische ist.

Auch in 50 %iger Schwefelsäure fand ich das Potential an der Kadmiumkathode bei einer Stromdichte von 0·125 nur um rund 0·1 Volt niederer als an Quecksilber (1·810 gegen 1·914).

Bei niedern Stromdichten aber macht sich in so konzentrierter Säure eine Depressionserscheinung bemerkbar.

B. Depressionserscheinung an Kadmiumelektroden.

Die im vorigen Kapitel beschriebenen Beziehungen behalten beim Kadmium ihre Gültigkeit nur so lange, als Kathoden- und Anodenraum



bei der Elektrolyse getrennt sind. Ist dies, wie bei dem unter II. B. beschriebenen Substitutionsverfahren zur Bestimmung der Überspannung nicht der Fall, so werden diese Beziehungen durch die Erscheinung der Depression des Kathodenpotentials vollkommen verwischt.

Die Fig. 4 gibt den zeitlichen Verlauf der Potentialänderung[1]) an einer Kadmiumelektrode in doppeltnormaler Schwefelsäure bei 16·5° für die gleichbleibende Stromdichte von 0·125 A. qcm.

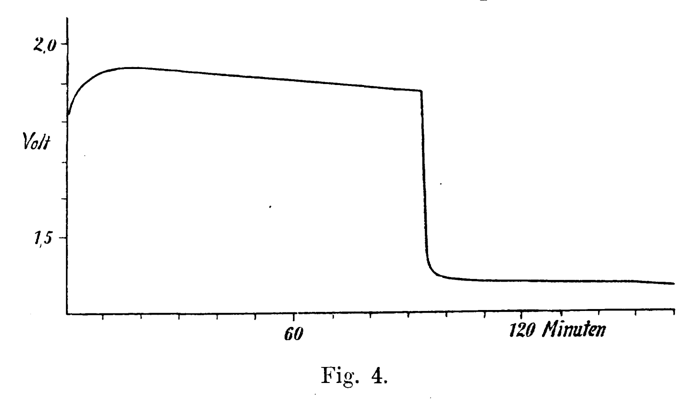


Fig. 4.

Die Kathode war direkt vor dem Versuch mit feuchtem Sand und Watte abgerieben, mit Wasser, Alkohol und Äther abgespült, der Elektrolyt war aus in der früher beschriebenen Weise gereinigter Schwefelsäure hergestellt.

Man sieht, dass nach kurzem Anstieg das Kathodenpotential wieder langsam etwas fällt. Nach 80 Minuten machte sich bei dem Versuch eine eigentümliche Unruhe des Voltmeterzeigers (mit nur geringen Abweichungen von der Mittellage) bemerkbar, welche andauerte, bis gelegentlich einer Erschütterung des Apparats plötzlich (nach 93 Minuten) ein rapider Abfall der Überspannung um fast 0·5 Volt statt hatte. Nach demselben blieb der Voltmeterzeiger wieder vollkommen ruhig, und die Überspannung sank noch kurze Zeit langsam, blieb aber dann vollkommen konstant.

Der Unterschied zwischen diesem Depressionswerte und dem höchsten Elevationswerte der Überspannung betrug 0·555 Volt.

Solche Versuche habe ich mit frisch abgeriebenen Kadmiumelektroden unter jedesmaliger Erneuerung des Elektrolyten häufig wiederholt und dabei auch mehrfach das Kathodenpotential, nach der oben beschriebenen Methode, unter Zuhilfenahme einer Merkurosulfatelektrode

[1]) Die Potentiale bezogen auf die Merkurosulfatelektrode vgl. I. und II B. (Schluss).

direkt bestimmt. Die Resultate dieser direkten Methode stimmten mit denen der gleichzeitig angewandten Substitutionsmethode vollkommen überein, so dass kein Zweifel darüber sein kann, dass es sich um eine Änderung des Kathodenpotentials handelt.

Im grossen und ganzen ergaben die sämtlichen Versuche dasselbe Bild. Eine Erschütterung des Apparats im kritischen Zeitpunkte ist nicht wesentlich. Stets findet man nahe die gleichen Zahlen für Elevations- und Depressionswert. Die Tabelle 7 enthält eine solche Zusammenstellung, wobei als Elevationswert (ε_1) der maximale Wert des Kathodenpotentials, als Depressionswert (ε_2) derjenige angegeben ist, welcher nach eingetretener Depression mindestens zehn Minuten als konstant beobachtet wurde. Ausserdem enthält die Tabelle unter t_1 und t_2 die Zeiten in Minuten von Stromschluss ab gerechnet, nach welchen der Maximalwert sich einstellte, beziehungsweise die rapide Depressionserscheinung eintrat.

Tabelle 7.

	ε_1	t_1	ε_2	t_2
1.	1·843	15	1·393	128
2.	1·918	17	1·368	93
3.	1·903	25	1·373	115
4.	1·876	19	1·390	120

In diesen kurz nacheinander mit der gleichen Kadmiumkathode angestellten Versuchen sind auch die Zeiten, nach welchen die Depression eintrat, annähernd gleich, bis auf den Versuch 2, bei welchem die Depression gelegentlich einer zufälligen Erschütterung des Apparates eintrat. Aber bei spätern Versuchsreihen habe ich zum Teil ohne bewusste Abänderung der Versuchsbedingungen starke Abweichungen von diesen Zeiten beobachtet.

So zeigte dieselbe Kathode, welche zu den Versuchen der Tabelle benutzt worden war, bei der Wiederholung der Versuche nach fast Jahresfrist die Depressionserscheinung so rasch, dass die Elevationswerte sich nur wenige Minuten erhielten. Eine frisch gegossene Kadmiumelektrode ergab dann damals jene Zeit in drei Versuchen zu 40, 50 und 54 Minuten.

Im übrigen aber blieb bei diesen sämtlichen Versuchen die Erscheinung ungefähr dieselbe.

Es ist ferner zu bemerken, dass Abweichungen von dem durch Fig. 4 gegebenen Verlauf der Potentialänderung auch dahin beobachtet wurden, dass der allmähliche Abfall des Potentials nach Erreichung des Maximums etwas rascher statt hatte, als dort, und allmählicher in den rapiden Abfall überging. Einen solchen Verlauf zeigt Fig. 5, Kurve I.

Anderseits zeigt die Kurve II der gleichen Figur einen Fall, in welchem der rapide Abfall nicht auf einmal zum Depressionswert führte, sondern unterwegs eine Unterbrechung erfuhr. Auch derartiges konnte ich mehrfach beobachten.

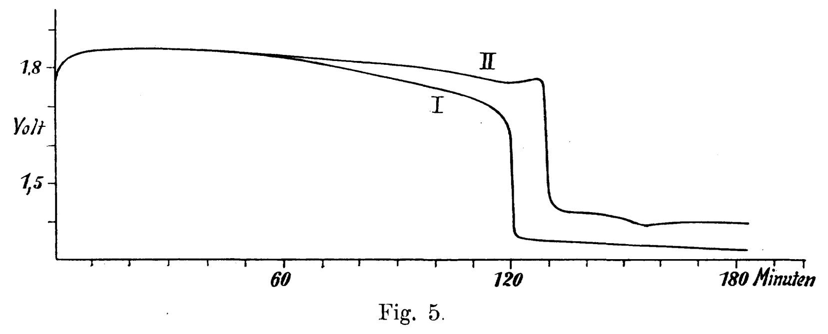


Fig. 5.

Das Übereinstimmende der sämtlichen einschlägigen Versuche ist, dass eine Kadmiumkathode mit frisch blossgelegter Oberfläche in verdünnter Schwefelsäure, unter den oben genannten Stromverhältnissen stets nach längerer oder kürzerer Zeit die rapide Depressionserscheinung zeigt, wenn sie **nicht** von der Anode (Platin) durch ein Diaphragma getrennt ist.

Im Gegensatz hierzu trat die rapide Depressionserscheinung nicht[1]) ein, wenn eine solche Trennung von Kathoden- und Anodenflüssigkeit durchgeführt wurde, wie dies bei den im vorigen Abschnitt beschriebenen Versuchen geschehen ist.

Ich habe ad hoc unternommene Versuche, unter Verwendung einer sehr dichten porösen Zelle und den vorhin genannten Strombedingungen sechs Stunden fortgesetzt, ohne dass die Erscheinung eintrat. Vielmehr wurde dabei nur ein ganz allmähliches Sinken des Potentialwertes beobachtet, welches vom Ende der ersten Stunde ab, bis zum Abbrechen des Versuchs nur 0,06 Volt ausmachte.

Ein solches Beispiel zeigt Fig. 6, Kurve I.

Die Depressionserscheinung beruht auf einer Veränderung der Kathodenoberfläche, denn die Depression wurde niemals aufgehoben, wenn eine in den Depressionszustand gebrachte Kadmiumelektrode aus dem Elektrolyseur genommen, der Elektrolyt erneuert und die Kathode wieder eingesetzt wird.

Sie wurde auch nicht aufgehoben, wenn die Kathode in der Zwischen-

[1]) Ausgenommen in einem Fall, bei welchem in 50%iger Schwefelsäure nach zweistündiger Versuchsdauer bei sehr geringer Stromdichte (0·025 A. qcm) die Depressionserscheinung auch bei Anwendung einer grossen Zelle eintrat.

zeit nur mit Wasser abgespült oder auch mit Alkohol und Äther getrocknet wurde, selbst dann nicht, wenn sie zwischen Herausnehmen und Wiedereinsetzen mehrere Tage liegen blieb. Endlich zeigte eine im Depressionszustand befindliche Elektrode auch dann noch den Depressionswert, wenn sie nach dem Trocknen bis zum beginnenden Schmelzen des Kadmiums erhitzt worden war.

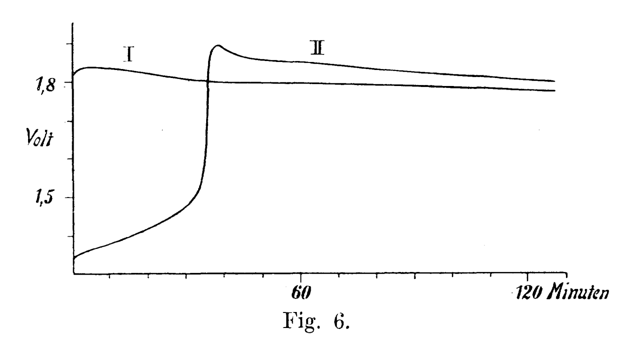


Fig. 6.

Dagegen zeigte sich die Depression jedesmal aufgehoben, wenn die Oberfläche der Kadmiumkathode durch sorgfältiges Abreiben oder Abfeilen mit Sicherheit erneuert worden war. Auf näheres hierüber soll erst weiter unten eingegangen werden.

Ein weiteres Mittel, den Depressionszustand einer Kadmiumkathode aufzuheben, besteht darin, dass man sie unter Trennung des Kathoden- und Anodenraumes durch eine poröse Zelle weiter kathodisch polarisiert, dann steigt das Kathodenpotential zuerst langsam, dann immer rascher und erreicht zuletzt sprunghaft den Elevationswert. Drei solcher Versuche ergeben sehr nahe übereinstimmende Bilder. Eines davon zeigt Fig. 6, Kurve II.

C. Ursachen der Depressionserscheinung.

Die eben beschriebene Erscheinung der Elevation lässt keine andere Deutung zu, als dass der Kathodenvorgang bei der Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure dem Zustandekommen der Depressionserscheinung entgegen arbeite, dass also für den Eintritt der Depression andere Faktoren massgebend seien.

Was oben über diesen Eintritt gesagt ist, macht sehr wahrscheinlich, dass es bei den bisher beschriebenen Versuchen der Anodenvorgang ist, welcher die Depression der Kathodenpotentialwerte hervorruft und von Beginn der Elektrolyse ab hervorzurufen strebt, und zwar ist von vornherein kaum eine andere Deutung möglich, als dass durch den Anodenvorgang irgend ein Stoff in den Elektrolyten hinein-

gebracht werde, welcher, an die Kathode hinübergeführt, deren Polarisationszustand in der geschilderten Weise beeinflusse. Dass dem wirklich so ist, hat mir eine Reihe von ad hoc ausgeführten Versuchen bewiesen, von denen der folgende die grösste Beweiskraft hat.

Eine Kadmiumkathode wurde in der am Eingang dieses Abschnitts beschriebenen Weise, aber unter Scheidung von Kathoden- und Anodenraum durch eine dichte Porzellanzelle polarisiert. Siebenmal hintereinander wurde die Kathode aus dem Elektrolyten herausgenommen, mit Wasser, Alkohol und Äther abgespült und wieder eingesetzt. Zum siebenten Male wurde gleichzeitig der Elektrolyt im Kathodenraum erneuert, und trotzdem hatte sich der Elevationswert erhalten.

Inzwischen war in einem zweiten Elektrolyseur, welcher aus einer grossen Platinschale als Anode und einem von einer Porzellanzelle umgebenen Platinzylinder als Kathode bestand, doppeltnormale Schwefelsäure acht Stunden lang mit der gleichen anodischen Stromdichte, wie im ersten Elektrolyseur elektrolysiert worden. Jetzt wurde die Anodensäure dieses Apparats in einer Probe titriert und durch Verdünnen mit Wasser wieder auf die ursprüngliche Konzentration gebracht. Dann wurde die Kathode des ersten Apparats zum achten Male herausgenommen, abgespült, mit Alkohol und Äther getrocknet und gleichzeitig die Kathodensäure durch die eben genannte Anodensäure des zweiten Apparats ersetzt. Als nun die Kathode wieder eingeführt und nach $1^1/_2$ Minuten die erste Potentialbestimmung gemacht wurde, ergab sich das Potential zu 1·785 statt 1·880. Aber dieses Potential sank dann rapide innerhalb einer weitern Minute auf 1·425 und erreichte 5 Minuten nach Beginn den niedrigsten Wert mit 1·380. Das ist der gleiche Wert, welcher oben als Depressionswert bezeichnet wurde. Während aber beim Polarisieren ohne Scheidewand das Potential nach Eintritt der Depressionserscheinung ganz langsam weitersinkt, begann dasselbe hier alsbald wieder langsam zu steigen. Zwei ganz analog ausgeführte Versuche, bei denen nur die anfängliche Stabilität der Elevationswerte nicht so sorgfältig geprüft wurde, und der Ersatz der Kathodenflüssigkeit 40 Minuten nach Beginn geschah, ergaben ein ganz gleiches Bild. Bei einem dieser Versuche wurde die Elektrolyse nach Eintritt der Depression längere Zeit fortgesetzt. Das Ansteigen des Potentials wurde dann immer rascher, ohne gerade rapid zu werden, und nach etwa $1^1/_2$ Stunden war wieder der Elevationswert in der frühern Höhe erreicht.

Wenn der Ersatz der Kathodenflüssigkeit durch eine Anodensäure geschah, welche nur kurze Zeit ($^1/_4$ Stunde) anodisch behandelt war, so traten die eben beschriebenen Erscheinungen nicht ein. Bei etwas

längerer Vorbehandlung traten sie wenigstens nicht sicher ein. Ebenso wird das Resultat unsicher, wenn man nur einen Teil der Kathodensäure durch anodisch behandelte Säure ersetzt. Dadurch werden auch die nabeliegenden Versuche, den Austausch zwischen Kathodensäure und Anodensäure des gleichen Elektrolyseurs vorzunehmen, unsicher, weil für diesen Fall ein vollkommener und rascher Austausch in meinem Apparat nicht wohl durchführbar war.

Die bisher beschriebenen Tatsachen bestätigen die oben gemachte Annahme, dass sich bei der Elektrolyse einer verdünnten Schwefelsäure an der Anode ein Stoff bildet, welcher die Depressionserscheinung an der Kathode hervorzurufen strebt, und dessen Konzentration mit der Zeit zunimmt. Diese Konzentrationszunahme geht offenbar besonders weit, wenn die Anodenflüssigkeit nicht zur Kathode gelangt, aber sie hat auch im umgekehrten Fall bis zu einem gewissen Masse statt, welches dadurch begrenzt ist, dass jener Stoff durch den Kathodenvorgang selbst unschädlich gemacht wird, ebenso wie auch seine Wirkung (der Depressionszustand der Kathode) durch den Kathodenvorgang wieder aufgehoben werden kann.

Es sind also, wenn eine Kadmiumkathode in verdünnter Schwefelsäure einer Platinanode gegenüber steht, an der erstern ständig zwei Faktoren im Widerstreit: der Kathodenvorgang selbst und die Wirkung eines an der Anode gebildeten Stoffs. Bezüglich der Natur dieses Stoffs drängt sich zunächst die Annahme auf, dass es sich um ein oxydierendes Agens handle. Da ist nun zu konstatieren, dass die Depressionserscheinung an einer unter Scheidung von Kathoden- und Anodenraum in der für Fig. 6, I geschilderten Weise polarisierten Kathode nicht eintrat, wenn von Anfang an anodisch entwickelter, also ozonhaltiger Sauerstoff an der Kathode vorbeigeleitet wurde. Vielmehr war der Verlauf der Potentialänderung während fünf Stunden fast genau derselbe, wie in dem Versuch der Fig. 6, I.

Ebensowenig trat die Depressionserscheinung ein, als bei derselben Versuchsanordnung (ohne Sauerstoffeinleiten) nach dreistündiger Polarisation (siehe unten) in den Kathodenraum fünf Tropfen einer 30%igen Wasserstoffsuperoxydlösung eingetragen wurden, trotzdem zehn Minuten nach dem Eintragen noch reichliche Mengen Wasserstoffsuperoxyd vorhanden waren. Unter normalen Verhältnissen haben sich übrigens unter den hier eingehaltenen Bedingungen, auch nach längerer Elektrolyse ohne Diaphragma, höchstens Spuren von Wasserstoffsuperoxyd im Elektrolyten nachweisen lassen.

Denselben negativen Erfolg hatte mehrmals wiederholtes Eintragen

von 1 ccm einer 10%igen Lösung von Ammoniumpersulfat in die Kathodenschwefelsäure.

Hiernach ist also jener dem Elektrolyten an der Anode zugeführte, die Depressionserscheinung an der Kathode während der Elektrolyse hervorrufende Stoff weder Sauerstoff, noch Ozon, noch Wasserstoffsuperoxyd oder Überschwefelsäure.

Bemerkenswert ist, dass der oben geschilderte Versuch, bei welchem die Depression einer Kadmiumkathode nach zweistündiger Polarisation im abgetrennten Kathodenraum nach Austausch der Kathodenflüssigkeit durch eine achtstundenlang anodisch behandelte Schwefelsäure eintrat, in genau gleicher Weise gelang, als diese Anodensäure vorher 20 Minuten gekocht worden war. Bei einem weitern Versuch habe ich diese Säure mit schwefliger Säure gesättigt, diese wieder weggekocht, durch Verdünnen mit Wasser die alte Konzentration hergestellt und trotzdem mit ihr den gleichen Erfolg wie ohne diese Behandlung erzielt. Der wirksame Stoff muss also sehr beständig sein.

Solche Tatsachen haben mir immer wieder die Vermutung aufgedrängt, dass die spontane Depression während der Elektrolyse durch minimale Mengen an der Anode in Lösung gehenden Platins hervorgerufen werde.

Dass ein Platingehalt des Elektrolyten eine Erniedrigung des Kathodenpotentials an Kadmium, Blei und dergl. hervorrufe, ist ja ohne weiteres anzunehmen. Speziell an Kadmium kann man durch absichtlichen Zusatz von sehr kleinen Platinmengen nicht nur an einer frischabgeriebenen Kathode in frischem Elektrolyten ganz ähnliche Bilder[1]) erhalten, wie sie die spontane Depression bietet, sondern es tritt hier sogar wieder eine Erholung der Potentialwerte ein, wenn man in platinfreiem Elektrolyten weiter polarisiert. Am Blei (siehe unten) dagegen habe ich eine solche Erholung der durch Platin hervorgerufenen Potentialerniedrigung nicht beobachtet, während die spontane Depression ebenso wie am Kadmium aufgehoben wird, sobald man unter Ausschluss der Anodenflüssigkeit elektrolysiert[2]).

Aber auch eine ganze Reihe der an Kadmium beobachteten, mit der Depression und Elevation zusammenhängenden Tatsachen lassen sich mit der Annahme, dass die spontane Depression auf einer reinen Platinwirkung beruhe, nicht wohl in Einklang bringen, ebensowenig die unten beschriebenen am Silber.

[1]) Diese Versuche hat Herr Emmert ausgeführt.

[2]) Vgl. die nachfolgende Abhandlung.

Die endgültige Klärung der Frage erhoffe ich von Versuchen, welche ich gemeinschaftlich mit Herrn Bruno Emmert unternommen habe.

D. Prädisposition zur Depression.

Zu den bisher genannten Wirkungen, welche auf die Depressionserscheinung Einfluss haben und sich gegenseitig bekämpfen, tritt noch ein dritter Faktor hinzu. Es ist nämlich eine gewisse Prädisposition der Kadmiumkathode notwendig, damit die Anodensäure ihre Wirkung auf sie ausüben kann.

Dies zeigen am prägnantesten zwei Versuche, bei welchen von vornherein der Kathodenraum mit anodisch behandelter Schwefelsäure beschickt war. Trotzdem erhielt sich der Elevationswert eine Stunde lang. Als dann die Kathodenflüssigkeit wiederum durch anodisch behandelte Säure ersetzt wurde, trat sehr rasch die Depressionserscheinung ein.

Es ist dies wohl kaum anders zu verstehen, als dass durch den Kathodenvorgang selbst die Kadmiumelektrode allmählich eine Veränderung erleidet, welche jenem Anodenstoff die Einwirkung erleichtert. Man wird nicht fehlgehen, wenn man diese Veränderung in einer Auflockerung der Kathodenoberfläche sucht.

Dafür spricht, ausser einigen Beobachtungen an Bleikathoden, auf welche unten näher eingegangen wird, folgende Tatsache:

In der gleichen Versuchsserie (Tabelle 7), in welcher die Depression an einer glatten Kadmiumelektrode viermal in minimal 90 Minuten eingetreten war, trat sie, als 17 Minuten nach Beginn der Elektrolyse 0·25 ccm einer konzentrierten Kadmiumsulfatlösung zugegeben wurden, so dass sich die Elektrode mit einer dünnen, elektrolytisch abgeschiedenen Kadmiumschicht überzog, schon in der 35. Minuten nach Beginn ein. Auch Eintauchen der blanken Elektrode in konzentrierte Salpetersäure und nachheriges Abspülen mit Wasser, ferner Eintauchen in Kadmiumsulfatlösung scheint die Empfindlichkeit einer Kadmiumkathode zu erhöhen. Auch glaube ich, aus meinem gesamten Versuchsmaterial schliessen zu dürfen, dass eine und dieselbe Elektrode, bei längerer Verwendung zu den verschiedensten Versuchen, allmählich im grossen und ganzen labiler wurde. Doch haftet solchen Schlüssen eine Unsicherheit an, weil ich bis heute noch kein Mittel habe, eine Kathode mit Sicherheit auf einen definierten Stabilitätsgrad zu bringen.

Ganz besonders disponiert für die Depressionserscheinung sind Elektroden, bei welchen nach eingetretener Depression die Oberfläche nur unvollständig erneuert worden ist. Das ist offenbar der Fall, wenn



man eine solche Elektrode mit Sand und Wasser abreibt und dabei nicht sehr sorgfältig verfährt.

Solche Elektroden zeigen von Fall zu Fall ein recht verschiedenes Verhalten, wenn man sie in der oben beschriebenen Weise ohne Scheidung von Kathoden- und Anodenraum elektrolysiert.

1. Die Kathode setzt mit dem Depressionswert ein, oder mit einem wenig höhern. Dieser sinkt aber bald, und zwar meist sprungweise. Dies bedeutet ein Misslingen der Oberflächenspannung.

2. Die Kathode setzt mit einem mittlern Wert ein, der anfangs langsam, später sprunghaft ansteigt, aber nicht immer sofort in den normalen Elevationswert übergeht, welcher vielmehr häufig nur langsam vollends erreicht wird.

3. Die Kathode zeigt im Moment des Einsetzens den normalen Elevationswert oder wenigstens einen nur ganz wenig tiefern, der rasch in den normalen übergeht (Gelingen der Oberflächenspannung). Ein sofortiges Einsetzen mit dem normalen Elevationswert kommt nur bei besonderer Behandlung vor, nämlich wenn man die sorgfältigst mit feuchtem Sand abgeriebene Kathode kurze Zeit in frischem Elektrolyten polarisiert, herausnimmt, mit Wasser abspült, dann mit Watte oder einem Leinentuch unter festem Aufdrücken trocken reibt und als bald wieder einsetzt.

Solche Versuche habe ich mit einer besondern Versuchsanordnung ausgeführt, die auch eine bequeme Demonstration der Depressionserscheinung zulässt, und daher hier kurz beschrieben sei.

E. Demonstration der Depressionserscheinung.

Die Kathode[1]) wird in ähnlicher, aber einfacherer Weise, wie dies oben (II B) beschrieben, in einen Platintiegel von ca. 30 ccm Inhalt, der in eine Messingfassung mit Stromzuführungsklemme eingesteckt ist, zentral eingehängt, so dass sie leicht herausgenommen und ungefähr wieder in die gleiche Stellung gebracht werden kann. Kathode und Platintiegel werden unter Zwischenschaltung von (parallel) zwei sechzehnkerzigen Glühlampen mit einer Lichtleitung von 110 Volt verbunden. Wird der Tiegel bis fast zum Rand mit doppeltnormaler Schwefelsäure beschickt, und ist die Kathode bis etwa 1 cm vom Tiegelboden eingetaucht, so geht durch das System eine Strom von ca. 0·9 Amp., welcher

[1]) Zweckmässig ist eine der von E. Merck in den Handel gebrachten Kadmiumstangen, die man an einem Ende halbrund zufeilt und vor dem Einsetzen frisch mit Watte und feuchtem Sand abreibt.



durch eine Änderung im Widerstand des Elektrolyseurs nur wenig beeinflusst wird. Kathode und Tiegel werden ausserdem mit einem Voltmeter verbunden, welches mindestens Zehntelvolt anzeigt.

Die Verbindung des Voltmeters mit der Kathode muss aber (zweckmässig mittels eines Quecksilbernapfs) so eingerichtet sein, dass zugleich mit dem Herausnehmen der Kathode aus dem Elektrolyten auch das Voltmeter stromlos wird, weil dasselbe andernfalls mit den vollen 110 Volt belastet würde.

Die Klemmenspannung des Elektrolyseurs ist unter den geschilderten Bedingungen etwa 3·6 Volt im Elevationszustand und etwa 3 Volt im Depressionszustand.

Ich habe bei dieser Anordnung ein Siemenssches Präzisionsvoltmeter für 5 Volt[1]), eingeteilt in 0·01 Volt, benutzt, welches infolge seiner starken Dämpfung sich fast momentan einstellt, so dass die Klemmenspannung und damit das Kathodenpotential sofort nach dem durch das Einsetzen der Kathode bewirkten Stromschluss beobachtet werden kann.

Der Eintritt der Depression kündigt sich meist durch Unruhigwerden des Voltmeterzeigers an und dokumentiert sich durch ein sprungweises Zurückgehen desselben um ca. 0·5 Volt. Eine Regulierung der Stromstärke ist in Anbetracht des grossen äussern Widerstandes unnötig.

Der gleiche Apparat kann auch zur Demonstration anderer in dieser Arbeit behandelter Erscheinungen dienen.

F. Auslösung der Depressionserscheinung.

Wenn eine Kadmiumelektrode durch eine der vorerwähnten Behandlungsarten für den Angriff des oben erwähnten Anodenstoffs reif geworden und dieser in der genügenden Konzentration vorliegt, so tritt ein äusserst labiler Zustand ein, der sich durch das oben erwähnte, meist leichte, manchmal recht kräftige Schwanken des Kathodenpotentials kennzeichnet. Während dieses Zustandes, welcher nach einiger Zeit von selbst zur Depressionserscheinung führt, kann dieselbe sehr häufig durch eine Reihe von Operationen willkürlich ausgelöst werden, so durch heftige Erschütterungen des Apparats. Dies geschah z. B. bei dem in Fig. 4 dargestellten Versuch. Ähnlichen Erfolg haben Abtasten der Kathode mit einem Glasstab, kurzes Herausnehmen der Elektrode aus dem Elektrolyten und Wiedereinsetzen, kurzes Öffnen des Stromes ohne Herausnehmen der Kathode.

---

[1]) Steht nur ein solches bis zu 3 Volt zur Verfügung, so kann man sich helfen, indem man es mit einem geeigneten grossen Widerstand parallel schaltet.



G. Die Kathodenpotentiale an Kadmium im Beginn der Polarisation.

Wie schon erwähnt und wie aus den bisher mitgeteilten Kurven ersichtlich, beobachtet man ein sofortiges Einsetzen der Kathode mit dem höchsten Potentialwert nur bei besonderer Behandlung, das gilt auch für blanke Elektroden, die noch nicht im Depressionszustand waren[1]).

Diese Beobachtungen lassen sich dahin deuten, dass eine lockere Kadmiumoberfläche auch durch andere Einflüsse (etwa Wirkung des Luftsauerstoffs oder dergl.) als durch den oben mehrfach erwähnten, seiner Natur nach noch unbekannten Anodenstoff wenigstens stellenweise in den Depressionszustand gebracht werden kann. Es mag aber sein, dass es sich hierbei nicht in allen Fällen um die gleiche Ursache der Potentialerniedrigung handelt. Sicher scheint mir die Ursache festgestellt, wenn die niedern Werte beim Beginn der Elektrolyse sich sprunghaft erhöhen, wie dies hauptsächlich bei solchen Kathoden beobachtet wurde, welche schon einmal im Depressionszustand waren.

H. Zusammenstellung der Elevations- und Depressionswerte von Kadmium.

In der Tabelle 8 sind die bei den verschiedensten Versuchen an Kadmium in doppeltnormaler Schwefelsäure beobachteten Werte des Kathodenpotentials bei 0·125 A. qcm Stromdichte angegeben. Als Elevationswerte sind die Maximalwerte des Kathodenpotentials aufgenommen. Die Rubrik „Zeit" gibt an, wieviel Minuten nach Beginn dieses Maximums beobachtet wurde. Als Depressionswerte figurieren diejenigen Werte, welche nach Eintritt der Depression zehn Minuten lang konstant geblieben sind. Die Versuche 1.—6. sind ohne Scheidung von Kathoden- und Anodenraum, die übrigen anfänglich mit Scheidung derselben ausgeführt.

Für die Beurteilung des Kathodenpotentials des Kadmiums im Elevationszustand sind nur die unter Ausschluss der Anodenflüssigkeit angestellten Versuche 7.—12. brauchbar. Ihr Mittelwert ist 1·905. Er stimmt mit dem Mittelwert der Versuche 11. und 12., welche behufs endgülti-

---

[1]) Es ist interessant, dass zu diesem speziellen Zweck nicht Wegreiben von Kathodensubstanz von der Oberfläche, sondern Reiben mit hartem Material am besten ist. So ist das Abreiben mit einer groben Leinwand dem mit Flanell in dieser Beziehung weit überlegen, trotzdem die Kadmiumelektrode an Flanell viel stärker abfärbt, als an Leinen. Es hat mich dies auf die Idee gebracht, dass reibungselektrische Zustände eine Rolle spielen, aber kürzeres oder auch längeres Laden der Elektroden auf hohe positive oder negative Potentiale hat keinen erkennbaren Einfluss gehabt.

Tabelle 8.

Nr.	Temperatur	Elevation	Zeit	Depression	Differenz
1.	16 °	1·843	15	1·393	0·550
2.	16·4	1·918	17	1·368	0·550
3.	16·4	1·873	12	—	—
4.	16·5	1·903	25	1·373	0·530
5.	—	1·893	13	—	—
6.	—	1·876	19	1·390	0·486
7.	11	1·899	8	1·380	0·519
8.	10	1·880	5	1·392	0·488
9.	10	1·925	7	1·385	0·540
10.	10	1·912	10	1·380	0·532
11.	11	1·904	5	—	—
12.	11	1·908	5	—	—

ger Festsetzung der Überspannung besonders sorgfältig ausgeführt worden sind, überein. Zwei ebenso bei 0·1 A. qcm ausgeführte Versuche (vgl. Tabelle 7) ergaben als Mittelwert 1·892. Das Mittel der Depressionswerte in der Tabelle ist 1·384.

Auffallend ist, dass im Depressionszustand die Änderung der Werte mit der Stromdichte weniger stark zu sein scheint, als im Elevationszustand. Ich fand bei einem ganz analog wie oben angestellten Versuch folgende Werte (vgl. IV. B. und V. A.).

0·01	0·025	0·05	0·075	0·1	0·125	0·15 A. qcm
1·267	1·275	1·293	1·299	1·306	1·310	1·319

Die Differenz bei einer Steigerung der Stromdichte von 0·01 auf 0·1 A. qcm betrug hier nur 0·039 Volt, während sie im Elevationszustand (V. A.) zu 0·11 Volt gefunden wurde.

VI. Die Wasserstoffpolarisation in verdünnter Schwefelsäure an Blei.

A. Potentiale bei Ausschluss der Anodenflüssigkeit.

1. Rauhe Bleikathoden.

Wenn man eine frischgegossene Elektrode aus reinem Blei mit Watte und feuchtem Sand abreibt, so erhält sie eine rauhe mattglänzende Oberfläche. Solche Elektroden sind im folgenden als „rauhe" bezeichnet. Wird eine solche rauhe Elektrode unter Scheidung von Kathoden- und Anodenraum kathodisch polarisiert, so stellt sich, wenigstens bei höhern Stromdichten, im Gegensatz zum Kadmium sofort oder sehr rasch ein hoher Wert des Kathodenpotentials ein, der bei mittlern Stromdichten in den meisten Fällen 10—20 Minuten lang ziemlich konstant bleibt, bei hohen Stromdichten (0·15—0·3 A. qcm) jedoch alsbald ziemlich stark zu sinken beginnt und in allen Fällen bei

fortgesetzter Polarisation zuerst rascher, dann langsamer und ziemlich gleichmässig weiter sinkt, so dass ein Grenzwert nicht gefunden wurde. So waren die Kathodenpotentiale bei einer mit 0·3 A. qcm in 2-norm. Säure und zylindrischen Kathoden durchgeführten Elektrolyse zu verschiedenen Zeitpunkten nach Stromschluss die folgenden:

1		5		10		20		30		60[1]) Minuten
1·356		1·304		1·290		1·272		1·251		1·202 Volt
	0·013		0·003		0·0018		0·0021		0·0016	Volt.

Die Zahlen der dritten Reihe geben den Abfall des Potentials pro Minute an.

Über die Abhängigkeit dieses Abfalls von der Stromdichte gibt die folgende Zusammenstellung Aufschluss, in welche der Abfall zwischen der ersten und elften Minute aufgenommen ist.

0·1	0·125	0·15	0·20	0·25	0·30 A. qcm
0·004	0·015	0·037	0·055	0·066	0·068

Die Höhe der maximalen Werte ist wie beim Kadmium, so auch beim Blei verschieden je nach der Strombeanspruchung, welche die Kathode vorher erfahren hat.

Die folgende Tabelle 9 gibt die an der gleichen Kathode bei 10—11° in 2-norm. Säure gefundenen Potentialwerte unter II, als bei 0·01 A. qcm beginnend, die höhern Stromdichten wie oben beschrieben so rasch als möglich eingestellt und das zugehörige Potential gemessen wurde. III gibt die analogen Resultate, wenn bei 0·025 begonnen wurde. I endlich gibt die Resultate (für jede Stromdichte zwei Versuche), wenn für jede Stromdichte die Elektrode frisch abgerieben und mit Stromschluss die betr. Stromdichte eingestellt wurde.

Tabelle 9.

	0·01	0·025	0·05	0·075	0·1	0·125	0·15 A. qcm
I.	1·760	1·797	1·843	1·880	1·898	1·902	
	1·769	1·815	1·845	1·867	1·899	—	
II.	1·760	1·865	1·935	1·965	1·980	1·990	2·000
III.	—	1·797	1·885	1·935	1·965	1·980	1·990

Die unter den zuletzt genannten Bedingungen erhaltenen Werte sind wie beim Kadmium tiefer als die andern, und zwar sind hier die Unterschiede grösser als dort.

[1]) Bei dieser langen Dauer der Elektrolyse muss sich die Schwefelsäure im Kathodenraum durch Herauswandern von SO_4-Ionen stark verdünnt haben. Die Berechnung ergibt, dass sie nach 60 Minuten etwa 1·5-norm. war. Nach den unten aufgeführten Resultaten kann aber dieser Umstand keinen grossen Einfluss auf die Potentialwerte gehabt haben. Immerhin hat mich derselbe abgehalten, solche Versuche allzulange fortzusetzen.



Es ist also anzunehmen, dass die mit der Strombeanspruchung der Kathode verbundene Oberflächenänderung beim Blei rascher eintrete als beim Kadmium.

Bei dieser Sachlage ist, auch wenn man bei der Polarisation stets möglichst gleichmässig verfährt, eine vollkommene Übereinstimmung der für die gleiche Stromdichte an verschiedenen Elektroden erhaltenen Potentialwerte kaum zu erwarten. Die folgende Tabelle 10 gibt unter a die maximalen Potentialwerte, welche an zwei verschiedenen Bleikathoden bei 0·0625 A. qcm beobachtet wurden, unter b die gleichen Werte für drei Kathoden bei 0,125 A. qcm. Die Kathoden waren für jede Bestimmung frisch mit Sand abgerieben und der Elektrolyt erneuert. Beide Tabellen gelten für 10—11° und 2-norm. Säure.

Tabelle 10.

						Mittel
			a.			
I.	1·905	1·903	1·910	1·876		1·898
II.	1·871	1·871	1·896			1·879
			b.			
I.	1·984	1·981	1·969	1·982	1·977	1·980
II.	1·972	1·972	1·987	1·967	1·977	1·975
III.	1·997	1·994	1·997	1·987	—	1·994

Es erhellt aus diesen Zahlen deutlich eine geringe individuelle Verschiedenheit der Bleikathoden, welche sehr wahrscheinlich mit einer verschiedenen Dichte und Auflockerungsfähigkeit derselben zusammenhängt.

Dass auch für kleinere Stromdichten bei verschiedenen Elektroden aber gleichartigem Verfahren recht nahe übereinstimmende Resultate erhalten werden, zeigt noch die folgende Versuchsreihe, welche bei 15° mit horizontalen rauhen Bleikathoden bei 0·04 A. qcm ausgeführt wurde. Auch hier wurde für jeden Versuch der Elektrolyt (2-norm. Säure) erneuert.

1·890	1·902	1·900	1·891	1·880

im Mittel also 1·893

2. Polierte Bleikathoden. (Apparat mit horizontaler Kathode.)

Die vorhin ausgesprochene Vermutung, dass die kleinen individuellen Verschiedenheiten rauher Bleikathoden von einer verschiedenen Auflockerungsfähigkeit derselben unter der Wirkung des Kathodenvorgangs herrühre, liess erwarten, dass man mit unter starkem Drucke polierten Elektroden gleichmässigere Resultate erhalten könne, weil durch solche Behandlung die Auflockerungsfähigkeit auf ein Minimum herabgedrückt zu werden versprach.

Da sich ein solches Polieren unter starkem Druck an einer Bleiplatte einfacher ausführen lässt, als an zylindrischen Elektroden, wurde für diese Versuche ein besonderer Apparat angewendet, der ganz analog dem für Quecksilberversuche gebrauchten aufgebaut war. Fig. 7.

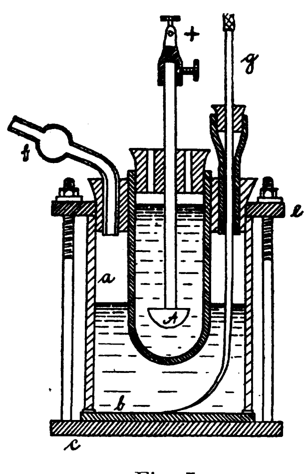


Fig. 7.

Statt des Glasgefässes des Quecksilberapparates dient ein 62 mm hoher, 57 mm weiter Glasring *a*, dessen Rand beiderseits eben abgeschliffen ist. Mittels eines gut vergoldeten starken Messingrings *e* und vier Schrauben wird dieser Ring gegen die auf die starke Messingplatte *c* gelegte kreisrund geschnittene Elektrodenplatte *b* gepresst, zur Dichtung dient ein aus ganz dünner Kautschukplatte geschnittener Kreisring. Oben ist der Kathodenraum wie beim Quecksilberapparat durch einen ringförmigen Gummistopfen abgeschlossen, durch welchen die dichte poröse Zelle mit halbkugeligem Boden gehalten wird. Dieser Gummiring besitzt ausserdem vier Bohrungen. Zwei davon tragen das Thermometer und ein Gasableitungsrohr *f*, eine dritte ein dünnwandiges Glasrohr, durch welches die zur Potentialmessung verwendete Kapillare *g* eingeführt wird. Bei Versuchen, bei welchen der entweichende Wasserstoff gemessen werden soll, wird über den Kapillarenstiel und dieses Rohr ein Gummischlauch gezogen[1]). *H* ist ein paraffinierter Korkstopfen, der die Anode *I* (Blei oder Platin) trägt. Die Stromzuführung zur Kathode geschieht durch eine auf den Messingring *B* aufgesetzte Klemme.

Die Elektrodenplatten wurden aus reinem Bleiblech geschnitten, mit konzentrierter Salpetersäure gereinigt, oberflächlich mit feuchtem Sand und Watte abgerieben, mit Alkohol und Äther getrocknet, dann mit einem grossen Achatpistill und Öl unter starkem Aufdrücken geglättet und schliesslich mit Watte und Öl poliert.

Bei solchen Elektroden macht die Entfettung grosse Schwierigkeiten. Am meisten hat es sich bewährt, dieselben zuerst mit Alkohol

---

[1]) Die hauptsächlichste Verwendung hat dieser Apparat bei der nachfolgenden Untersuchung gefunden, die ich gemeinschaftlich mit Herrn Dr. Naumann über den Zusammenhang von Kathodenpotential und Reduktionswirkung ausgeführt habe. Deshalb ist der Apparat hier auch in der Form gezeichnet, wie er hier für solche Versuche Verwendung fand.

und Äther abzuspülen und dann einige Stunden in reinem Äther liegen zu lassen. Aber auch so gelingt es nicht immer, die letzten Spuren von Fett zu entfernen, was zur Folge hat, dass bei der Elektrolyse Wasserstoffblasen hartnäckig an der Kathode haften bleiben. Tritt diese Erscheinung sehr stark ein, so müssen dadurch die Potentialwerte erhöht werden, weil die in Betracht kommende Kathodenfläche verkleinert, die Stromdichte also erhöht wird.

Unter diesem Fehler litten manche dieser Versuche mit polierten Elektroden, so dass die Übereinstimmung ihrer Resultate nicht immer befriedigend war.

Immerhin lassen sie deutlich erkennen:

1. dass die Polarisationswerte an polierten Bleikathoden meist etwas höher sind, als an rauhen. So fanden sich die Potentiale in zwei Fällen bei 0·04 A. qcm und 14° für die polierte Elektrode zu 1·925 und 1·927, während das Mittel von fünf Versuchen an der rauhen Elektrode unter den gleichen Bedingungen (siehe oben) 1·893 ergeben hatte.

2. dass die maximalen Werte für die verschiedensten Stromdichten sehr annähernd mit den am Quecksilber gefundenen übereinstimmen.

Für jede in der folgenden Tabelle aufgenommene Potentialbestimmung wurde eine frisch polierte Kathode und frischer Elektrolyt (2-norm. Schwefelsäure) verwendet. Die Temperaturen lagen zwischen 12 und 15°.

Die Tabelle 11 stellt unter ε_{Hg}, ε_{Pb} die für die gleiche Stromdichte und unter sonst möglichst übereinstimmenden Bedingungen erhaltenen Werte zusammen, wobei bei ε_{Hg} das Mittel meiner sämtlichen Versuche aufgenommen ist.

Tabelle 11.

	Ampère qcm					
	0·0004	0·001	0·004	0·01	0·04	0·10
ε_{Hg}	1·713	1·756	1·822	1·862	1·927	1·977
ε_{Pb}	1·723*	1·725	—	1·860	1·925	1·965
	—	1·732	1·854*	1·868	1·927	—
	—	1·745	1·822**	—	—	—
	—	1·785*	—	—	—	—
	—	1·758**	—	—	—	—
	—	1·765	—	—	—	—
	—	1·746	1·838	1·863	1·944	—

Bei den mit Stern bezeichneten Versuchen war ein besonders starkes Haften der Wasserstoffblasen konstatiert worden. Es ist daher anzunehmen, dass die Werte etwas zu hoch sind.

Über den Einfluss des Haftens der Blasen habe ich einige

besondere Versuche angestellt. So wurden bei einem Versuch, bei welchem sehr starkes Haften statthatte, Glasperlen in den Apparat gegeben, durch welche bei leichtem Hin- und Herneigen des Apparats die haftenden Wasserstoffblasen von der Kathode abgelöst werden konnten. Bei 0·001 A. qcm wurde das Potential von 1·797 auf 1·765 erniedrigt. Es stieg dann wieder innerhalb zweier Minuten auf 1·781 und fiel bei Wiederholung der Behandlung wieder auf 1·765. Dieser Wert ist daher in die Tabelle aufgenommen.

Eine ähnliche Herabminderung konnte bei klebenden Kathoden durch Einleiten eines starken Wasserstoffstromes hervorgerufen werden. Auf diese Weise sind die in der Tabelle mit zwei Sternen bezeichneten Werte erhalten.

Es sei übrigens hervorgehoben, dass bei sehr geringen Stromdichten ein Festhaften der Blasen bis zu mässiger Grösse regelmässig beobachtet wird und offenbar von der Anwesenheit von Fett unabhängig ist. Bei höhern Stromdichten lösen sich dann die Blasen gleichmässig ab. In solchen Fällen hat die willkürliche Entfernung der Blasen auch bei niedern Stromdichten durch Erschüttern des Apparates und dergl. auf die Höhe des Potentialwertes keinen nachweisbaren Einfluss gehabt. Ich nehme an, dass dann im Gegensatz zu dem Zustand bei Vorhandensein von Fett die Blasen nur mit einer ganz minimalen Fläche an der Kathode festsitzen, so dass ihr Einfluss auf die Stromdichte an der Kathode sehr gering bleibt.

Wenn man von einer, wie oben angegeben, polierten Elektrode durch leichtes Abreiben mit feuchtem Sand und Watte die äusserste Oberfläche entfernt und sie nochmals mit Äther behandelt, so erhält man an ihr eine sehr gleichmässige Wasserstoffentwicklung. Die an solchen Elektroden gemessenen Potentialwerte sind in der letzten Reihe der Tabelle 11 aufgeführt. Sie zeigen keine wesentliche Abweichung von den übrigen.

Der Ausfall dieser Versuche bestätigt die oben ausgesprochene Vermutung, dass die Erhöhung der Potentialwerte an polierten Bleikathoden gegenüber den rauhen weniger der Glättung als der Verdichtung der Oberflächenschicht zuzuschreiben sei.

3. Präparierte Bleikathoden[1]).

Versuche mit präparierten Bleielektroden geben in den meisten Fällen im grossen und ganzen die gleichen Resultate wie mit rauhen.

---

[1]) Vgl. Diese Zeitschr. **34,** 204 (1900).

Wenn die oxydierte Elektrode direkt in den Elektrolyten eingesetzt wurde, so fand im ersten Moment keine Wasserstoffentwicklung statt, und das Potential zeigte sich sehr tief. Aber schon nach $^1/_4$ bis $^1/_2$ Minute setzte die Wasserstoffentwicklung ein, und das Potential stieg bedeutend und erreichte etwa eine Minute nach Beginn einen annähernd konstanten Wert. Dieser war für die gleiche Stromdichte etwas tiefer als bei der rauhen Elektrode.

Z. B. fand ich für 0·125 A. qcm im Vertikalapparate für die gleiche Elektrode und unter übereinstimmenden Versuchsbedingungen im präparierten Zustand bei zwei Versuchen 1 Minute nach Beginn übereinstimmend 1·845, im rauhen Zustand (vgl. oben) 1·902.

Ausserdem aber sinken bei der präparierten Elektrode die Werte wesentlich rascher als bei der rauhen, so dass bei den eben genannten Versuchen nach 10 Minuten, wieder übereinstimmend, der Wert 1·798 gefunden wurde. Die Differenz betrug also 0·047 gegen 0·015 an der rauhen Elektrode. Einer der Versuche wurde eine Stunde lang fortgesetzt, der Wert war dann 1·764, so dass also auch hier das Fallen der Werte sich stark verlangsamt.

In einigen Fällen jedoch habe ich an präparierten Elektroden von vornherein viel tiefere Werte des Kathodenpotentials beobachtet, worauf im nächsten Abschnitt einzugehen sein wird.

4. Einfluss der Schwefelsäurekonzentration.

Im allgemeinen ergab sich übereinstimmend mit den Beobachtungen am Quecksilber, dass das Kathodenpotential ceteris paribus mit der Verdünnung der Säure wächst. Jedoch ist der Unterschied innerhalb der praktisch in Betracht kommenden Schwefelsäurekonzentrationen gering.

So ergaben zwei mit normaler und doppeltnormaler Schwefelsäure im Horizontalapparat an polierten Bleikathoden vorgenommenen Messungen für die übergedruckten Stromdichten die untenstehenden Potentialwerte:

	0·001	0·01	0·04 A. qcm
norm.	1·776	1·890	1·956
2-norm.	1·748	1·864	1·926

wobei die Zahlen für 2-norm. Säure Mittelwerte aus 6, 2 und 2 Versuchen vorstellen (vgl. Tabelle 11).

Eine andere Versuchsserie lässt einen Vergleich der Werte für 2-norm. Schwefelsäure und 50%ige Säure zu, welch letztere ich zu den meisten meiner elektrolytischen Reduktionen verwende. Es ergab sich bei 0·125 A. qcm für 2-norm. Säure 1·902, für 50%ige Säure 1·855[1]).

[1]) Über die notwendigen Korrekturen vgl. Kapitel IV. D. Auch bei 50%iger



Auch der Einfluss der Temperatur auf das Kathodenpotential ist wie beim Quecksilber, so auch beim Blei, kein bedeutender, und zwar nimmt das Potential mit steigender Temperatur etwas ab. Genauere Versuche hierüber habe ich unterlassen mit Rücksicht auf die Schwierigkeit, das Bleipotential für eine bestimmte Temperatur zu präzisieren.

B. Depressionserscheinung am Blei.

Wenn man die Bleikathoden ohne Scheidung von Kathoden- und Anodenraum unter Verwendung einer Platinanode in verdünnter Schwefelsäure polarisiert, so zeigen sich ganz analoge Erscheinungen, wie am Kadmium. Die Kathodenpotentiale sind zunächst längere Zeit im grossen und ganzen dieselben, welche mit Scheidung von Kathoden- und Anodenraum beobachtet werden, dann aber setzt die Depressionserscheinung ein. Sie fällt beim Blei weniger markant aus, als beim Kadmium, und tritt auch im allgemeinen wesentlich später ein.

Einen besonders scharf ausgeprägten Fall mit rauher Bleikathode zeigt die Fig. 8 (0·125 A. qcm, 2-norm. Schwefelsäure, 12°).

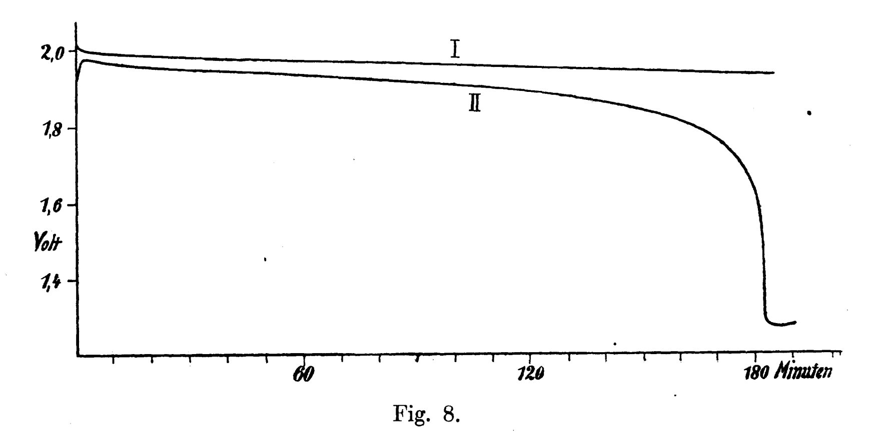


Fig. 8.

Kurve I zeigt den Verlauf während der ersten drei Stunden. Nach diesen wurde die Elektrode mit feuchtem Sand und Watte abgerieben und wieder in den alten Elektrolyten eingesetzt. II zeigt die Fortsetzung des Potentialganges.

Einen viel weniger markanten Fall zeigt Fig. 9. (Dieselben Bedingungen.) In diesem Fall ist deutlich eine sonderbare Fähigkeit der Bleielektrode zu erkennen, sich aus dem Depressionszustand wieder zu

---

Säure wurde als Vergleichselektrode Quecksilber-Merkurosulfat in 2-norm. Schwefelsäure benutzt.

erholen, wie sie der Kadmiumelektrode nicht im selben Masse zukommt. Dieser Eigentümlichkeit der Bleielektrode ist es wohl auch zuzuschreiben, dass die Depressionswerte am Blei in den einzelnen Fällen recht verschieden ausfallen. So fand ich als tiefste Potentialwerte in vier unter ganz analogen Bedingungen mit rauhen Bleikathoden angestellten Versuchen die folgenden: 1·325, 1·350, 1·478, 1·493 (Elevationswert ca. 2 Volt). Die Depression betrug also zwischen 0·5 und 0·7 Volt.

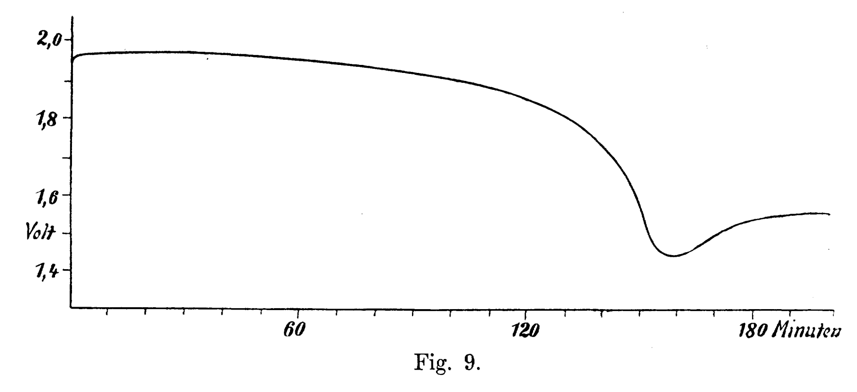


Fig. 9.

Das Verhalten nach eingetretener Depression ist übrigens in den einzelnen Fällen recht verschieden gefunden worden, in einem derselben blieb der Wert 1·48 $2^1/_2$ Stunden innerhalb 0·005 Volt konstant.

Sehr dichte Bleikathoden scheinen, im Vergleich mit den rauhen, stabiler zu sein. So trat bei einer (wie im vorigen Kapitel beschrieben), polierten und dann wieder schwach rauh geriebenen Elektrode der Potentialabfall weit gleichmässiger ein als vorhin beschrieben.

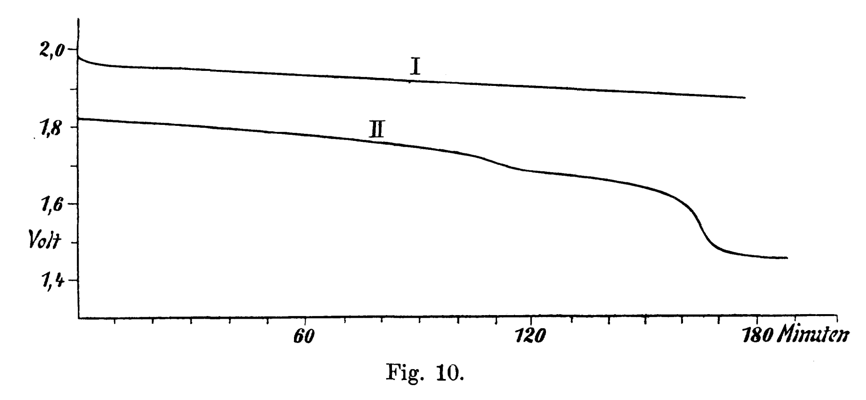


Fig. 10.

Präparierte Elektroden dagegen sind entschieden labiler als rauhe, und insbesondere tritt bei ihnen die Depression sehr leicht auch durch andere Einflüsse ein, als durch langes kathodisches Polarisieren unter

Bespülung mit Anodenflüssigkeit. In der Regel zeigen sogar die präparierten Bleikathoden, wenn die durch rapides, Bruchteile einer Minute dauerndes Ansteigen des Potentials sich kennzeichnende Reduktion der Bleisuperoxydschicht beendet ist, zunächst Depressionswerte oder wenigstens solche, welche zwischen diesen und den Elevationswerten liegen. Das weitere Verhalten ist dann in den verschiedenen Fällen sehr verschieden.

Wenn die Anodenflüssigkeit Zutritt zur Kathode hat, so können folgende Fälle beobachtet werden:

1. Die Kathode setzt mit einem Depressionswert ein (1·315, 1·335, 1·345, 1·345, 1·354, 1·356 in sechs Versuchen), welcher sich dann sehr konstant hält (längste Beobachtungszeit 50 Minuten). Ein solches Beispiel zeigt Fig. 11, I.

Dies beobachtet man insbesondere bei solchen Elektroden, welche kräftig und lange Zeit elektrolytisch oxydiert waren (0·02 A. qcm 10 bis 40 Minuten lang).

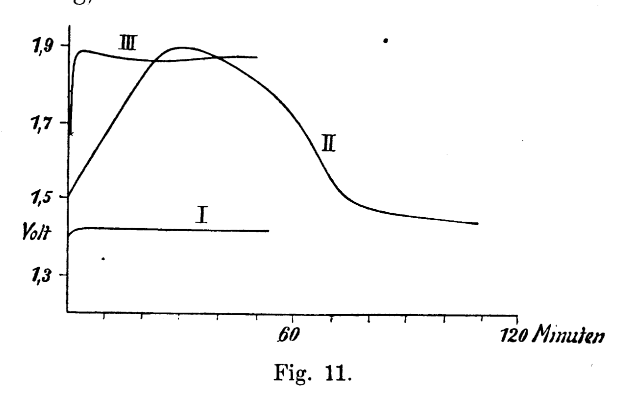


Fig. 11.

2. Die Kathode setzt mit einem tiefen Wert ein, der sich allmählich erholt und durch ein Maximum geht, worauf dann die Depressionserscheinung statt hat. Einen solchen Fall stellt die Fig. 11, II dar. Die Kathode war 40 Minuten oxydiert.

3. Die Kathode setzt mit einem tiefen oder mittlern Wert ein, der aber innerhalb weniger Minuten sich auf den Elevationswert erhebt, worauf dann ungefähr derselbe Verlauf zu konstatieren ist, wie bei rauhen Elektroden (Fig. 11, III.). Dieser Fall tritt meist dann ein, wenn man nur sehr kurze Zeit (3—15 Minuten) elektrolytisch oxydiert.

Dieses völlig verschiedene Verhalten verschieden präparierter Elektroden, über dessen Gründe im Einzelfall ich auch heute noch nur sehr im grossen und ganzen etwas aussagen kann, hat meine Resultate zu Beginn der Arbeit, als ich mit Rücksicht auf die Brauchbarkeit der

präparierten Elektroden zu Reduktionszwecken, gerade sie besonders berücksichtigte, vollkommen unübersichtlich gestaltet und hat lange Zeit den Einblick in diese komplizierten Erscheinungen hintangehalten.

Insbesondere sind durch dieses Verhalten meine Versuche mit wechselnden Stromdichten anfangs vollkommen ergebnislos geblieben, weil das Gleichgewicht zwischen den die Depression begünstigenden (Anodenstoff usw.) und den die Depression bekämpfenden (Kathodenvorgang) Faktoren sich mit wechselnder Stromdichte verschiebt.

Einen besonders prägnanten Fall dieser Art bietet ein Versuch, bei welchem eine Kathode von 7·5 qcm Fläche zunächst mit 1 A. polarisiert wurde. Das Potential setzte mit einem Depressionswert ein (1·452), der sich zuerst rasch, dann langsam erhob und nach 15 Minuten 1·717 betrug. Nun wurde die Stromstärke auf 1·25 A. gesteigert. Das Potential betrug zuerst 1·736 stieg aber innerhalb 15 Minuten auf 1·856, um dann 5 Minuten konstant zu bleiben. Nun wurde die Stromstärke 1·5 eingestellt, rasch das Potential beobachtet (1·882) und dann so rasch als möglich nach rückwärts wieder die Stromstärken 1·25, 1·0, 0·75 und 0·5 eingestellt. Dabei wurden die folgenden Potentiale beobachtet: 1·856 (also wie vorher) 1·817, 1·416, 1·356. Zweifellos waren die beiden ersten Werte Elevationswerte, die beiden letzten Depressionswerte. Es hatte also wohl noch bei 0·125 A. qcm Stromdichte der Kathodenvorgang genügt, die Depression unter den sonst obwaltenden Bedingungen hintanzuhalten, nicht mehr aber bei 0·095 A. qcm. Als nun die Reihe der Stromstärken nach aufwärts durchlaufen wurde, fand sich das Potential zu

0·75		1·0		1·25		1·5
1·421	→	1·447	→	1·476	→	1·507

und bei abermaligem Rückwärtsgehen zu

1·446	←	1·472	←	1·496

Nun war also die Elektrode bei allen Stromdichten im Depressionszustand aber im Begriff, sich langsam aus demselben zu erholen.

Dieser, wie eine ganze Menge analoger Fälle, für welche anfangs jede Erklärung fehlte, lassen sich nun unter den beim Kadmium genauer dargestellten Hypothesen über die Ursache der Depressionserscheinung überhaupt verstehen, wenn auch nicht für jeden Einzelfall vorher sagen.

Es scheint mir eben eine sehr grosse Rolle der Grad der Gleichmässigkeit der Elektrodenoberfläche zu spielen, welcher sich einer genauern Kontrolle entzieht. Im äussern Aussehen unterscheiden sich Bleielektroden im Depressions- und Elevationszustand ebensowenig wie Kadmiumelektroden.

C. Elevation beim Blei.

Wenn man eine im Depressionszustand befindliche Bleielektrode, unter Fernhaltung der Anodenflüssigkeit weiter polarisiert, so kann man, was nach dem in dem vorhergehenden Kapitel Gesagten nicht anders zu erwarten ist, eine ähnliche Elevationserscheinung beobachten, wie für Kadmiumelektroden beschrieben. Aber die Erscheinung tritt am Blei nicht mit der gleichen Sicherheit ein, wie am Kadmium. Solche Versuche sind zumeist nicht mit reiner Schwefelsäure, sondern mit einer schwefelsauern Kaffeïnlösung angestellt worden[1]), weil anfangs die Annahme bestand, die Elevationserscheinung hänge mit dem Reduktionsvorgang zusammen, und weil erst später beobachtet wurde, dass nur der Ausschluss der Anodenflüssigkeit das wesentliche ist. Die erstgenannte Anschauung ist auch in meinem Vortrag auf der 9. Hauptversammlung der Bunsen-Gesellschaft hervorgetreten, in welchem ich als Beispiel der Anwendung des Klemmenspannungsverfahrens einen solchen Fall von Elevation einer Bleikathode beschrieb.

In jenem Fall hatte die präparierte Bleielektrode in 2-norm. Schwefelsäure von vornherein das Potential 1·44 Volt bei 0·125 A. qcm gezeigt. Sie reduzierte zunächst Kaffeïnlösung kaum, die Reduktion stieg aber rasch an und hatte nach 14 Minuten das Optimum für eine präparierte Bleikathode ungefähr erreicht. Jetzt ergab eine Potentialmessung in reiner Schwefelsäure den Wert 1·91.

Derartiger Fälle wurden eine ganze Anzahl beobachtet und verfolgt, aber es kam auch einmal vor, dass sich eine solche präparierte, einen Depressionswert des Kathodenpotentials (1·41) aufweisende Bleielektrode auch bei 40 Minuten dauernder Polarisation in schwefelsauerer Kaffeïnlösung unter Ausschluss der Kathodenflüssigkeit fast nicht erholte (1·44), wobei dann aber auch eine Reduktion des Kaffeïns ausblieb.

5. Höhe der Elevationswerte am Blei.

Nach dem Vorhergehenden ist nicht zu bezweifeln, dass für die Beurteilung der Höhe der Elevationswerte am Blei die Versuche, welche ohne Scheidung von Anoden- und Kathodenraum ausgeführt wurden, ebenso brauchbar sind wie die andern, wenn nur jede Bestimmung mit frischem Elektrolyten ausgeführt wurde und nur das Verhalten im Beginn des Versuchs in Rücksicht gezogen wird.

Aber anderseits erhellt aus dem Vorhergehenden, dass eine „spezifische Überspannung“ für das Blei nicht genau fixiert, sondern nur in

[1]) Diese Versuche sollen ausführlicher in der nachfolgenden Abhandlung beschrieben werden.



gewisse Grenzen eingeschlossen werden kann, selbst wenn man von den Depressionswerten absieht.

Nach meinem gesamten Versuchsmaterial sind als die obere Grenze für das Kathodenpotential an massivem Blei die mit polierten Elektroden erhaltenen Anfangspotentiale anzusehen.

Als untere Grenze der Elevationswerte erscheinen die an rauhen Elektroden bei konstanter Stromdichte (vgl. Tabelle 9, I.) beobachteten Zahlen. Die folgende Zusammenstellung gibt diese Grenzen für einige Stromdichten bei ca. 12°:

0·01 A. qcm	1·760 und 1·868
0·1 „	1·898 und 1·965
0·125 „	1·902 und 2·037

Alle andern an polierten, wie rauhen Elektroden beobachteten Werte liegen zwischen diesen Grenzen.

Noch tiefere Werte findet man an präparierten Elektroden, und hier möchte ich eine untere Grenze nicht fixieren, weil sich Depressionserscheinung und Einfluss der Präparierung nicht immer scharf auseinanderhalten lassen. Im allgemeinen ist zu sagen, dass weitaus die meisten meiner Werte nicht mehr als 0·1 Volt unter die oben fixierte untere Grenze für rauhe Elektroden fallen.

VII. Die Wasserstoffpolarisation in verdünnter Schwefelsäure an Silber.

Wenn man Kathoden aus reinem Silber in dem oben beschriebenen Apparat ohne Scheidung von Kathoden- und Anodenraum kathodisch polarisiert, so beobachtet man in den einzelnen Fällen ganz verschiedene Kathodenpotentiale, selbst an einer und derselben Kathode. Dieselben sind häufig bei gleichbleibender Stromstärke zeitlich recht konstant, in andern Fällen wachsen oder fallen sie während der Elektrolyse ziemlich rasch. Auch beim Wechsel der Stromstärke, wie sie oben in Kapitel IV. B. näher beschrieben ist, hielten sich die Werte für die gleiche Stromdichte manchmal bemerkenswert konstant. Anderseits aber riefen manchmal ganz geringfügige Eingriffe, z. B. vorübergehendes, ganz kurzes Herausnehmen der Elektrode aus dem Elektrolyten plötzliche Versetzungen der Werte hervor. Für 0·1 A. qcm in normaler Schwefelsäure wurde das einigermassen konstant bleibende Potential bei einer grossen Zahl einzelner Versuche, zwischen 0·95 und 1·2 Volt beobachtet, und zwar reihen sich die Beobachtungen an Elektroden, welche der verschiedensten Vorbehandlung chemischer oder nur mechanischer Art unterworfen waren, ziemlich gleichmässig zwischen diese Grenzen



ein, ohne dass aus dem sehr reichhaltigen Versuchsmaterial allgemeinere Gesichtspunkte über den Zusammenhang des Kathodenpotentials mit der Vorbehandlung erschlossen werden konnten. Es mag daher die Wiedergabe dieses Versuchsmaterials unterbleiben.

Aufklärung brachten erst die oben geschilderten Versuche mit Kadmium.

Eine Wiederholung der Versuche an Silber, unter Scheidung von Kathoden- und Anodenraum durch eine poröse Zelle und direkter Messung des Kathodenpotentials ergab an frisch abgeriebenen Silberelektroden Anfangswerte, welche wesentlich höher waren, als die höchsten der früher als konstant beobachteten Potentiale. Den Verlauf der Potentialkurve bei fortgesetzter Polarisation, zeigt Fig. 12 I., welche 0·125 A. qcm und 2-norm. Schwefelsäure entspricht und mit 1·560 Volt beginnt. Die Kathode war mit feuchtem Sand und Watte abgerieben und mit Alkohol und Äther getrocknet.

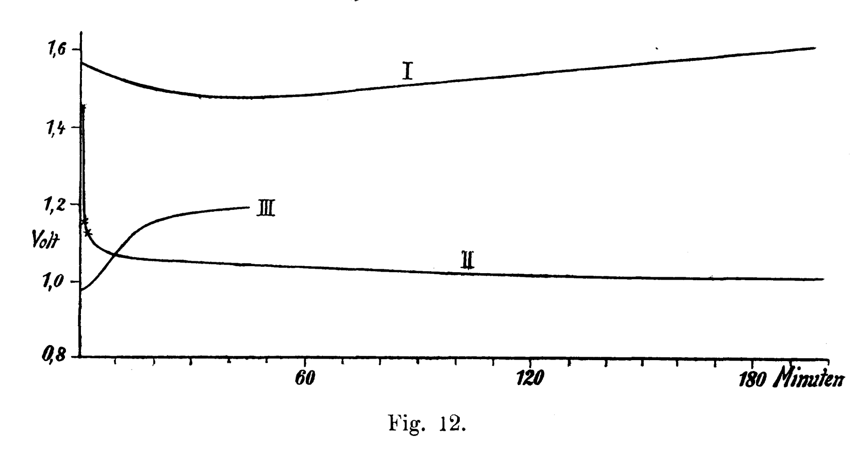


Fig. 12.

Als nun die frühern Versuche ohne Scheidung von Kathoden- und Anodenraum, unter Beobachtung des Potentialganges vom ersten Moment des Einsetzens der Elektrode wiederholt wurden, zeigte sich unter sonst ganz analogen Bedingungen das Bild der Kurve II, d. h. nach 15 Sekunden vom Einsetzen ab gerechnet, wurde das Potential 1·452, nach 30″ ebenfalls noch 1·452, nach 45″ aber 1·152 abgelesen.

Unverkennbar ist also hier die gleiche Erscheinung der Depression eingetreten, wie am Kadmium beobachtet, nur noch viel rascher als dort. In andern Fällen trat übrigens die Depression noch rascher ein, als in dem eben beschriebenen, aber stets konnte die primäre Einstellung von Elevationswerten beobachtet werden, nachdem einmal diese Verhältnisse erkannt und die Versuchsanordnung so getroffen war, dass

sie eine alsbaldige Potentialmessung nach Einsetzen der Kathode gestattete.

Anderseits ist die Silberelektrode so empfindlich, dass bei sehr niedern Stromdichten aber längerer Dauer des Versuchs die Depression auch bei Anwendung einer porösen Zelle eintritt, zweifellos weil die geringen Mengen der diffundierenden Anodenflüssigkeit nach einiger Zeit genügen, die Elektrode anzugreifen.

Gleiches habe ich oben auch für Kadmium erwähnt, an dem aber diese Erscheinung nur in 50%iger Schwefelsäure beobachtet wurde.

Was nach den vorhergehenden Kapiteln in geringerm Masse auch an Kadmium und Bleielektroden beobachtet werden kann, dass nämlich nicht immer mit Eintreten der rapiden Depression der eigentliche Depressionswert erreicht wird, tritt beim Silber ganz in den Vordergrund. Die Depression bleibt von Fall zu Fall bei ganz verschiedenen Werten stehen, und dadurch erklären sich meine anfänglichen Misserfolge vollkommen.

Auch eine Elevation der Polarisationswerte kann an Silberkathoden beobachtet werden, wenn man sie, nachdem Depression eingetreten ist, unter Fernhaltung der Anodenflüssigkeit weiter polarisiert, aber diese Elevation geht nur sehr träge vor sich und führt, soweit meine in dieser Richtung nicht sehr zahlreichen Versuche schliessen lassen, nicht mehr zum maximalen Elevationswert zurück. Einen solchen Fall zeigt Fig. 12, Kurve III, welche den gleichen Stromverhältnissen entspricht, wie I und II.

Die unter Ausschluss der Anodenflüssigkeit sich einstellenden Anfangswerte des Kathodenpotentials für die Stromdichte 0·125 A.qcm wurden für frisch mit feuchtem Sand und Watte abgeriebene, mit Alkohol und Äther getrocknete Silberelektroden (massiver Silberrundstab von 10 mm Durchmesser mit halbkugeligem Ende) in sieben Versuchen mit 2-norm. Schwefelsäure zu:

1·522 1·540 1·520 1·520 1·415 1·560 1·420

gefunden. Hieran reihen sich drei sofort abgelesene Anfangswerte bei Zutritt von Anodenflüssigkeit mit:

1·452 1·462 1·502

bei einem weitern Versuch, bei welchem die Silberelektrode nach dem Abreiben in 10%iger Cyankaliumlösung getaucht, dann mit Wasser abgespült und mit Alkohol und Äther getrocknet wurde, fand ich unter den gleichen Verhältnissen 1·580. Dass diese Erhöhung des Wertes nicht eine zufällige ist, zeigen zwei weitere Versuchsreihen mit 0·1 A.qcm unter sonst gleichen Bedingungen. Sie ergaben 1·600 und 1·580 bei

ca. 12°. Da alle mir bekannten Fehlerquellen (Verunreinigung, Depression, Auflockerung) eine Verminderung der Werte hervorrufen, halte ich den höchst gefundenen, also 1·600 bei 0·1 A. qcm in 2-normaler Schwefelsäure, für den zuverlässigsten Elevationswert für Silber. Doch deuten einzelne Beobachtungen darauf hin, dass auch dieser Wert noch zu niedrig sei.

Als durch Depression erniedrigt, müssen sicher alle die oben erwähnten anfangs von mir ausschliesslich beobachteten Potentiale angesehen werden.

VIII. Die Wasserstoffpolarisation an Kupfer, Nickel, Wismut, Zinn, Gold, Platin.

A. Verhalten bei gleichbleibender Stromstärke.

Von diesen Metallen, welche zum Teil bisher nur wenig eingehend untersucht worden sind, verhielt sich das Wismut bei Trennung von Kathoden- und Anodenraum ziemlich ähnlich dem Kadmium. Bei 0·1 A. qcm setzte das Potential mit ca. 1·640 ein und stieg innerhalb etwa 20 Minuten bis ca. 1·670, um dann wieder langsam bis 1·640 zu fallen und dort lange konstant zu bleiben.

Kathoden aus Kupfer, Nickel, Zinn, Gold und blankes Platin zeigen insofern ein von den bisher genannten Metallen abweichendes Verhalten, als bei ihnen auch unter Scheidung von Kathoden- und Anodenraum bei einer gleichbleibenden Stromdichte von 0·1 A. qcm sich zuerst ziemlich tiefe Potentialwerte einstellen, welche, mehr oder weniger rasch, stark anwachsen[1]).

Kupfer.

Bei anfänglichen Versuchen ohne Zelle verhielt sich das Kupfer ähnlich dem Silber, insofern von Fall zu Fall ohne erkennbare Ursache recht verschiedene Werte gefunden wurden. Immerhin verteilten sich dieselben nicht so gleichmässig auf ein grosses Intervall, wie beim Silber, sondern liessen sich im allgemeinen in zwei Gruppen scheiden, deren eine für 0·1 A. qcm etwa bei 1·1, die andere bei 1·4 Volt lag. Diese

[1]) Die Zunahme der Wasserstoffpolarisation mit der Zeit bei gleichbleibender Stromstärke hat schon Pirani (Wied. Ann. **21**, 68. 1884) an den verschiedensten Metallen (in angesäuertem Wasser) verfolgt. Er fand bei allen Metallen ausser Platin nur in den ersten Minuten eine schwache Zunahme. Platin dagegen erreichte nur langsam eine gewisse Konstanz. Der erstgenannte Befund mag dadurch entstanden sein, dass Pirani sehr grosse Stromdichten verwendete. Vergl. u. a. Streintz (Wied. Ann. **17**, 849 (1882) und Roszkowski (Diese Zeitschr. **15**, 278. 1894), wo die zeitliche Änderung der Polarisation bei gleichbleibender „polarisierender Kraft“ verfolgt wurde, ohne Messung der Stromstärke.

niedern Werte wurden hauptsächlich (aber nicht mit Sicherheit) dann beobachtet, wenn irgendwie (z. B. durch anodische Polarisation oder durch Einwirkung feuchter Luft) oberflächlich angegriffene Elektroden verwendet wurden. Die spätern Versuche, welche von den in Kadmiumelektroden gewonnenen Gesichtspunkten ausgehend angestellt wurden, ergeben dann folgendes:

Wenn man Kupferkathoden aus reinstem Handelskupfer mit feuchtem Sand und Watte abreibt und unter Scheidung von Kathoden- und Anodenraum bei 0·1 A. qcm in 2-norm. Schwefelsäure polarisiert, so setzt das Kathodenpotential mit einem zwischen den eben genannten liegenden Werten ein (1·320, 1·320 in zwei Versuchen) und daran ändert eine Vorbehandlung der Kathode mit Ammoniak- oder Cyankaliumlösung nicht viel (1·353, 1·360). Den weitern Verlauf des Potentialgangs zeigt die Kurve I der Fig. 13.

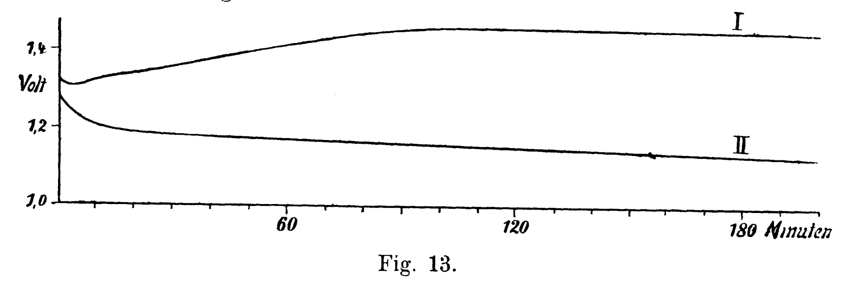


Fig. 13.

Es wird also nach langer Zeit erst ein Maximum erreicht mit etwa 1·465 Volt und (bei einem zweiten Versuch) 1·460, darauf folgt wieder langsames Fallen.

In einem Versuch wurde zunächst unter Anwendung einer porösen Zelle eine Stunde lang mit 0·1 A. qcm polarisiert, dann die Kupferkathode wieder abgerieben, mit Ammoniak behandelt, mit Wasser abgespült, getrocknet und wieder eingesetzt. Das Potential war 1·360. Nach wenigen Minuten wurde die Zelle herausgenommen, Kathoden- und Anodenflüssigkeit gemischt und weiter polarisiert. Das Potential sank dann zuerst sehr rasch innerhalb $1^1/_2$ Minuten auf 1·240 und dann immer langsamer noch weiter. Es ist also zweifellos Depression unter der Wirkung der Anodenflüssigkeit eingetreten.

Wenn man die abgeriebene Kupferelektrode von vornherein ohne Scheidung von Kathoden- und Anodenraum polarisiert, so setzt das Kathodenpotential meist schon tiefer (in neun Versuchen 1·276, 1·274, 1·263, 1·268, 1·259, 1·248, 1·241, 1·236, 1·234) ein, als bei Einschaltung einer porösen Zelle, und sinkt ständig zuerst rasch und dann langsamer weiter, ohne dass auch bei sechsstündiger Versuchsdauer eine

Grenze festgestellt werden konnte. Die beiden tiefsten beobachteten Werte waren nach $5^1/_2$ und 6 Stunden 1·034 und 1·064. Dem erstern Fall entspricht Kurve II von Fig. 13.

Interessant ist folgendes Verhalten: Wenn bei den zuletzt beschriebenen Versuchen nach kurzer Polarisation (fünf und zehn Minuten in zwei Versuchen) 0·25 ccm einer $5^0/_0$igen Kupfersulfatlösung in den Elektrolyten eingetragen wurden, so stieg das Potential im ersten Moment ungefähr auf den Anfangswert, um dann alsbald in ganz ähnlicher Kurve wieder zu fallen, wie vorher. Es sei nun besonders hervorgehoben, dass alle Kupferversuche so angestellt wurden, dass mit Einbringen der Kupferkathode in den Elektrolyten gleichzeitig der Strom geschlossen war. Es können also die anfänglichen hohen Werte nicht etwa auf einen Kupfergehalt der Lösung geschoben werden, sondern es muss das vorübergehende Erholen des Potentials bei dem letztbeschriebenen Versuch auf eine Erneuerung der Oberfläche zurückgeführt werden.

Nickel.

Eine Nickelkathode verhält sich bei der kathodischen Polarisation unter Ausschluss der Anodenflüssigkeit ähnlich der Kupferkathode. Sie setzte mit ca. 1·1 Volt ein und erreichte ein Maximum von 1·41 innerhalb drei Stunden, welches 30 Minuten sehr konstant blieb. Der Versuch wurde dann dadurch unterbrochen, dass die Zelle (vgl. oben unter Kupfer) herausgenommen wurde. Darnach sank der erreichte Maximalwert sehr rasch (eine Minute) auf 1·220 und dann langsamer weiter. Der letzte beobachtete Wert war 1·170. Also auch beim Nickel erzeugt die Anodenflüssigkeit Depression.

Zinn.

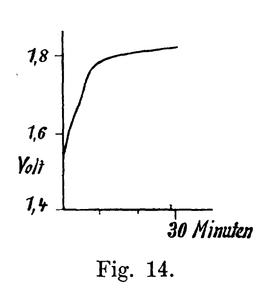


Fig. 14.

Eine mit feuchtem Sand und Watte abgeriebene Zinnkathode gibt in 2-norm. Schwefelsäure bei Anwendung einer porösen Zelle und 0·1 A. qcm sofort ein Kathodenpotential von ca. 1·57 (zwei Versuche), welches anfangs rascher dann langsamer (vergl. Fig. 14) steigt und bei 1·824 (in zwei übereinstimmenden Versuchen) konstant wird.

Wenn ohne Zelle polarisiert wird, so ist der Verlauf ein ganz ähnlicher; es tritt also ebenfalls zunächst starker Anstieg ein, und zwar bis nahe (0·05—0·1 Volt) an das mit Zelle erreichbare Maximum. Ob dann bei sehr lange währender Polarisation unter dem Einfluss der Anodenflüssigkeit Depression eintritt, ist bisher nicht untersucht worden.

Die Versuche mit Zinn werden übrigens dadurch etwas erschwert, dass an diesem Metall, auch wenn man die Oberfläche mit Sand abreibt und vollkommen entfettet, die Wasserstoffblasen gern festhaften, so dass nur selten eine ganz gleichmässige Blasenentwicklung zustande kommt.

Für 0·04 A. qcm fand sich in 2-norm. Schwefelsäure bei ca. 12° das Polarisationsmaximum zu 1·76 Volt.

Gold.

Im Gegensatz zu den bisher behandelten Metallen wurde das Gold nicht als ein massiver Zylinder, sondern in Form eines über einen massiven Kupferzylinder gezogenen Hohlzylinders aus dünnem Goldblech untersucht.

Bei Scheidung von Kathoden- und Anodenraum ergab eine solche mit feuchtem Sand und Watte abgeriebene Elektrode bei 0·1 A. qcm in 2-norm. Schwefelsäure in vier Versuchen zunächst Kathodenpotentiale von 1·180, 1·145, 1·145, 1·155, welche sehr langsam und im grossen und ganzen gleichmässig anstiegen. Einer dieser Versuche wurde $7^1/_2$ Stunden fortgesetzt, nach sechs Stunden war der Wert 1·620 erreicht, der dann 40 Minuten fast konstant blieb.

Als dann die poröse Zelle entfernt wurde (siehe oben) fiel der Wert zuerst sehr rasch ($2^1/_2$ Minuten) auf 1·280 und dann langsamer weiter. Der letzte beobachtete Wert (90 Minuten nach Herausnehmen der Zelle) war 1·157. Es war also eine Depressionserscheinung eingetreten. Als die frisch abgeriebene Elektrode in vorher bereiteter Anodensäure ohne poröse Zelle polarisiert wurde, setzte das Kathodenpotential mit 0·970 ein und fiel nach 20 Minuten langsam auf 0·935, um dann langsam wieder zu steigen. Deutlich erzeugt auch beim Gold Anodensäure Depression, aber der Kathodenvorgang ist imstande, auch bei fortgesetztem Zutritt der Anodenflüssigkeit die Depression wieder aufzuheben.

Platiniertes Platin.

Das Verhalten von blankem Platin weicht so weitgehend von dem des platinierten ab, dass beide zweckmässig gesondert behandelt werden. Dass die Kathodenpotentiale an platiniertem Platin sich sehr scharf einstellen und bei richtiger Ausführung bei tiefen wie hohen Stromdichten sehr konstant bleiben, ist schon im Kapitel II. (Messmethoden) besprochen worden.

Es bleibt zu erwähnen, dass die Werte innerhalb der Versuchsfehlergrenzen übereinstimmend gefunden werden, wenn unter Zutritt

und wenn unter Abschluss der Anodenflüssigkeit gearbeitet wird. Für 0·1 A. qcm findet sich das Potential zu 0·745 (Überspannung 0·071) Volt.

Die Platinierung habe ich meist in der üblichen Weise, aber in bleifreiem Bad vorgenommen, so dass sich das Platin als schwarzes Mohr abschied. Aber auch wenn die Abscheidung ziemlich glänzend oder eine mohrige Abscheidung nachträglich mit Watte abgerieben war, zeigten die Elektroden das eben beschriebene Verhalten, welches von demjenigen blanker, mit Sand abgeriebener Platinblecheelektroden stark abweicht.

Blankes Platin.

Beim blanken, mit Sand abgeriebenen Platin setzt das Kathodenpotential nur wenig höher ein, als beim platinierten (in drei Versuchen mit 0·1 A. qcm 0·760, 0·760, 0·770), aber die Werte steigen vom Beginn an, in den ersten Minuten etwas rascher, dann aber ziemlich gleichmässig an, und zwar ist dabei kein wesentlicher Unterschied, ob die Anodenflüssigkeit Zutritt zur Kathode hat, oder nicht. Ein Maximum konnte nicht beobachtet werden. Einen dieser Versuche mit poröser Zelle habe ich neun Stunden fortgesetzt; nach fünf Stunden war der Potentialwert 1·187 erreicht. Als nun durch Zugabe von konzentrierter Schwefelsäure die Konzentration des Elektrolyten im Kathodenraum wieder auf die ursprüngliche Höhe gebracht wurde, fiel der Wert auf 1·035, um alsbald ungefähr mit gleicher Geschwindigkeit wie vorher wieder zu steigen[1]). Der letztbeobachtete Wert war 1·280; er war aber offenbar noch im Steigen begriffen. Nun wurde die Elektrode aus dem Elektrolyten genommen, mit Wasser, Alkohol und Äther abgespült. Als sie (nach vierzehnstündiger Pause) in den im übrigen unverändert gebliebenen Apparat wieder eingesetzt wurde, zeigte sie das Kathodenpotential 1·105, das alsbald wieder zu steigen begann. Nachdem der Wert 1·135 erreicht war, wurde die poröse Zelle entfernt. Das Potential sank auf 1·015, stieg aber sofort wieder an. Es war also auch beim blanken Platin durch die Anodenflüssigkeit eine Depression hervorgerufen, sie ist aber nur sehr gering und wird durch den Kathodenvorgang rasch wieder zunichte gemacht.

Als eine zwei Stunden lang mit 0·1 A. qcm polarisierte Elektrode mit dem Potential 1·080 30 Sekunden in eine Lösung von Chromsäure in doppeltnormale Schwefelsäure getaucht, mit Wasser, Alkohol

[1]) Dass dieser Abfall der Konzentrationsänderung des Elektrolyten allein zuzuschreiben sei, erscheint mir wenig wahrscheinlich, die Beobachtung bedarf aber noch näherer Untersuchung. Bei andern Metallen hatte ähnliches Vorgehen nur ganz geringen Einfluss auf das Potential.



und Äther abgespült und wieder in den Apparat eingesetzt wurde, zeigte sich das Potential auf 0·840 erniedrigt, stieg aber rasch wieder an.

Wurde eine frisch abgeriebene Platinkathode kurze Zeit schwach rotglühend gehalten und an der Luft erkalten gelassen, so setzte sie mit dem Potential 0·770 ein, das an der einfach abgeriebenen Elektrode beobachtet wird. Geschah das Erkaltenlassen im Wasserstoffstrom, so war der erste beobachtete Potentialwert in zwei übereinstimmenden Versuchen 0·870. Das Ansteigen der Werte war das gleiche wie sonst.

B. Potentiale bei wechselnder Stromdichte[1]).

Nach den im vorhergehenden Kapitel zusammengestellten Resultaten war man für eine Vergleichung der Kathodenpotentiale an den betreffenden Metallen (mit Ausnahme des platinierten Platins) bei verschiedenen Stromdichten darauf angewiesen, diese Metalle zunächst bei gleichbleibender Stromdichte auf das Maximum der Polarisation zu bringen, weil nur dieses Maximum von einiger zeitlichen Beständigkeit ist. Damit waren solche Versuche mit blankem Platin zunächst ausgeschlossen, weil bei ihm ein beständiges zeitliches Maximum nicht erreicht wurde.

Die Versuche mit Zinn, Gold, Wismut, Kupfer, Nickel und platiniertem Platin wurden sämtlich im Vertikalapparat in doppeltnormaler Schwefelsäure unter Scheidung von Kathoden- und Anodenraum durch eine poröse Zelle bei 11—12° ausgeführt, und zwar geschah die Einstellung des zeitlichen Maximalwertes der Polarisation jedesmal bei 0·1 A. qcm, dann wurde rasch die Reihe der Stromdichten zuerst aufwärts bis 0·15, dann abwärts bis 0·01 und wieder aufwärts bis 0·1 A. qcm durchlaufen. Bei Platin, Zinn, Gold, Nickel und Kupfer waren die Werte beim Auf- und Niedergehen fast genau die gleichen, nur bei Wismut waren sie beim Aufsteigen ca. 0·007 Volt höher als beim Absteigen. Die Fig. 15 zeigt die erhaltenen Kurven der Abhängigkeit von Kathodenpotential und Stromdichte, die tiefste, aus Versehen

[1]) Über frühere Versuche zur Untersuchung der Abhängigkeit der Wasserstoffpolarisation von der Stromdichte vgl. Streintz (Wied. Ann. **17**, 856. 1882) und Roszkowski (Diese Zeitschr. **15**, 279. 1894). Sie können kaum mit den meinigen in Beziehung gesetzt werden, weil die Stromstärke nicht gemessen, sondern nur bei gleichbleibender „polarisierender Kraft“ durch den äussern Widerstand variiert wurde. Streintz untersuchte Platin, Gold und Aluminium, begnügte sich aber mit dem Nachweis, dass ein Polarisationsmaximum nicht zu beobachten war. Seine Versuche sind vermutlich durch Zweigströme entstellt. Roszkowski fand am Platin die Wasserstoffpolarisation eine nahezu lineare Funktion der polarisierenden Kräfte, was sich für mittlere Ströme mit meinen Befunden schwer in Einklang bringen lässt.



nicht signierte Kurve gilt für platiniertes Platin. Zum Vergleich ist die unter möglichst entsprechenden Bedingungen am Quecksilber gefundene Kurve beigezeichnet.

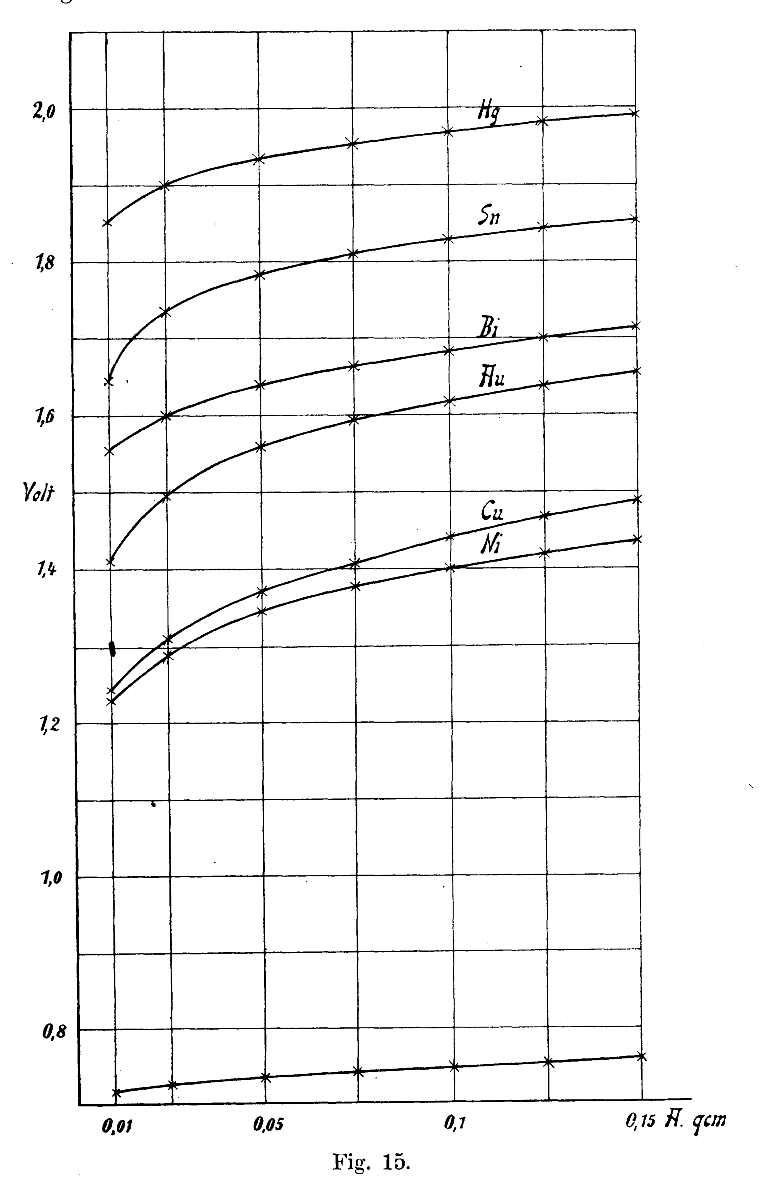


Fig. 15.

IX. Zusammenfassung der Hauptresultate.

Bei der im stationären Zustand befindlichen Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure unter deutlicher Wasserstoffentwicklung wurden, unter

Verwendung einer Platinanode, für das Kathodenpotential an verschiedenen Metallen folgende Verhältnisse durch direkte Potentialmessungen experimentell festgestellt:

1. Das Kathodenpotential (die Überspannung) wächst mit steigender Stromdichte stark, so dass eine zahlenmässige Angabe derselben nur bei gleichzeitiger Angabe der Stromdichte sachgemäss ist.

2. Eine Reihe von Metallen (Blei, Kadmium, Silber, Kupfer) zeigen unter Umständen als Kathoden deutlich zwei verschiedene Polarisationszustände, welche als Elevations- und Depressionszustand unterschieden wurden. Dieselben beruhen auf einer — vermutlich chemischen — Verschiedenheit der Elektrodenoberfläche, deren Natur noch nicht festgestellt ist.

3. Bei fast allen Metallen zeigt das Kathodenpotential während der Elektrolyse langsame zeitliche Veränderungen.

4. Der Verlauf dieser zeitlichen Änderungen ist bei vielen Metallen im hohen Masse davon beeinflusst, ob während der Elektrolyse die Anodenflüssigkeit Zutritt zu der Kathode hat oder nicht. Die Anodenflüssigkeit hat im allgemeinen das Streben, die Kathodenpotentiale zu erniedrigen. Bei den unter 2. genannten Metallen kann sie unter Umständen während der Elektrolyse den Elevationszustand sprungweise in den Depressionszustand umwandeln.

5. Umgekehrt werden die meisten Metalle bei Polarisation unter Ausschluss der Anodenflüssigkeit aus dem Depressionszustand in einen Elevationszustand gebracht, was bei Blei und Kadmium wiederum sprungweise erfolgen kann.

6. Bei vielen Metallen hängt ferner das Potential für eine bestimmte Stromdichte ab von der Stromdichte, mit welcher die Kathode vorher polarisiert wurde, so dass an ihnen präzise Angaben nur für den Fall gemacht werden können, dass sie ausschliesslich mit einer Stromdichte polarisiert wurden.

7. Der primäre Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit auf das Potential wurde am Blei zum mindesten nur gering befunden. Dagegen macht sich ein solcher auf die Stabilität der Potentiale dahin geltend, dass schwammige Kathoden labilere Potentiale haben und speziell weit leichter den Depressionszustand annehmen und denselben schwerer verlieren, als polierte.

8. Eine genauere Angabe der Überspannung für ein Metall (ausser Quecksilber und platiniertes Platin) als auf höchstens 0·01 Volt ist unzweckmässig, weil die von Fall zu Fall gefundenen Werte infolge der Unmöglichkeit, den Polarisationszustand scharf zu definieren, ziem-



lich stark differieren. Es seien hier die zeitlich maximalen Werte für das Potential ε und die Überspannung π (Elevationswerte) in Volt für doppeltnormale Schwefelsäure und konstant gehaltene 0·1 A. qcm Stromdichte bei ca. 12° in eine Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 12.

	ε	π
Quecksilber	1·974	1·30
Blei, poliert	1·97	1·30
rauh	1·90	1·23
Kadmium	1·89	1·22
Zinn	1·82	1·15
Wismut	1·67	1·00
Gold	1·62	0·95
Silber	1·60 (?)	0·93 (?)
Kupfer	1·46	0·79
Nickel	1·41	0·74
Platin, platiniert	0·745	0·07

9. An Quecksilber und an rauhem und poliertem Blei wird bei Ausschluss der Anodenflüssigkeit das zeitliche Polarisationsmaximum fast momentan erreicht, bei Kadmium etwas langsamer, bei Zinn und Wismut innerhalb 15 bis 30 Minuten. Dagegen steigt an Kupfer, Nickel, Gold und blankem Platin das Kathodenpotential bei gleichbleibender Stromdichte stundenlang an, an Platin konnte ein Maximum überhaupt nicht erreicht werden.

10. An Quecksilber und platiniertem Platin bleibt das Kathodenpotential konstant und zeigt sich auch von der vorherigen Strombeanspruchung der Kathode unabhängig.

11. An Quecksilber (und annähernd auch an Blei und Kadmium) wurde für die Abhängigkeit des Kathodenpotentials ε von der Stromdichte J die Gleichung:

$$\varepsilon = a + b \log J$$

bestätigt gefunden, worin a und b Konstante sind. Der Wert für b fand sich bei 12° zu 0·107.

12. An allen Metallen sinken die Potentiale mit steigender Temperatur, doch wurde für Quecksilber konstatiert, dass trotzdem der Wert für b mit der Temperatur steigt.

13. An Quecksilber und Blei wurde das Kathodenpotential mit der Verdünnung der Schwefelsäurekonzentration wachsend gefunden, doch ist der Unterschied innerhalb der praktisch in Betracht kommenden Schwefelsäurekonzentration verhältnismässig gering.

Würzburg, Chemisches Institut der Universität, Oktober 1904.

Beziehungen zwischen Kathodenpotential und elektrolytischer Reduktionswirkung.

Von

Julius Tafel und **Kurt Naumann.**

(Mit 4 Figuren im Text.)

Experimentelle Untersuchungen über die Beziehungen zwischen elektrolytischer Reduktionswirkung und Kathodenpotential im stationären Zustand der Elektrolyse[1]) sind in den letzten Jahren hauptsächlich von Haber und seinen Schülern, dann von Walter Loeb[2]) ausgeführt worden. Die neuesten der darüber berichtenden Publikationen von Russ[3]) und von Haber und Russ[4]) enthalten neben gründlichem Versuchsmaterial und eingehenden theoretischen Auseinandersetzungen eine wertvolle Zusammenstellung der einschlägigen Literatur und eine eingehende Diskussion verschiedener über den Gegenstand geäusserter Ansichten, auf die wir uns im folgenden mehrfach beziehen werden.

Haber sowohl wie Loeb haben ihre Experimente an leicht reduzierbaren Stoffen, in der Hauptsache Nitrokörpern, ausgeführt; auch nachdem der eine von uns gezeigt hatte, dass man elektrolytisch Reduktionen erzielen kann, welche auf anderm Wege nicht erreichbar sind. Die Wahl leicht reduzierbarer Stoffe hat für die Inangriffnahme des Problems den Vorteil, dass solche bei mässigen Konzentrationen noch mit ziemlich hohen Stromdichten reduziert werden können, ohne dass Wasserstoffentwicklung eintritt, so dass die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Stromstärke eindeutig gemessen wird.

Im Gegensatz hierzu haben uns von vornherein die Verhältnisse bei der Reduktion jener schwer reduzierbaren Stoffe, wie Kaffeïn, besonders interessiert, welche unter gewöhnlichen Umständen nicht redu-

---

[1]) Erich Müller (Zeitschr. f. anorg. Chemie **26**, 1. 1901) hat den Einfluss von Depolarisatoren auf das Kathodenpotential in beinahe stromlosem Zustand untersucht.

[2]) Diese Zeitschr. **47**, 418 (1904).

[3]) Diese Zeitschr. **44**, 641 (1903).

[4]) Diese Zeitschr. **47**, 257 (1904).

ziert werden können, ohne dass gleichzeitig Wasserstoffgas entbunden wird. Dieses Interesse stieg, als sich ergeben hatte, dass solche schwer reduzierbare Stoffe nur an Kathoden aus bestimmtem Material reduzierbar seien, und als die ersten Untersuchungen das Vorliegen einer überraschend einfachen Gesetzmässigkeit vermuten liessen, nach welcher die Reduktionswirkung einer Kathode auf solche Substanzen nur oder wenigstens in der Hauptsache von dem Widerstand (Überspannung) abhängig sei, welchen die Kathode der Wasserstoffentwicklung entgegensetzt.

Der Prüfung der Richtigkeit dieser Vermutung waren in erster Linie die im nachfolgenden beschriebenen Versuche gewidmet. Wir waren also im Gegensatz zu Haber und Loeb geradezu auf Elektrolysen angewiesen, bei denen neben der Reduktionsreaktion Wasserstoffentwicklung statthat, und weiter interessierte uns vorzüglich der Zusammenhang zwischen der Reduktionswirkung und dem Kathodenpotential, welches an der betreffenden Kathode bei der Elektrolyse ohne Depolarisator, aber sonst gleichen Bedingungen herrscht. Erst in zweiter Linie kam für uns das während der Reduktion herrschende Kathodenpotential in Betracht, für dessen Höhe wir in günstig gelagerten Fällen Beziehungen analoger Form nachweisen konnten, wie sie Haber bei der Reduktion des Nitrobenzols gefunden hat.

Die Bemühungen, die „Überspannungen" der verschiedenen Metalle, welche Caspari[1]) nur für den beinahe stromlosen Zustand der Kathoden bestimmt hatte, unter Stromverhältnissen kennen zu lernen, wie sie zu brauchbaren Reduktionsversuchen notwendig sind, haben zu den in der vorhergehenden Abhandlung mitgeteilten Resultaten geführt. Die nachfolgenden Versuche sind denen der ebengenannten Abhandlung ständig parallel gegangen. Sie liegen wie jene schon seit mehr als Jahresfrist fertig vor, aber ihre Publikation ist durch berufliche Abhaltung des einen von uns verzögert worden[2]).

Unsere Versuche erstrecken sich in der Hauptsache auf die Reduktion von Kaffeïn in schwefelsaurer Lösung. Im Anschluss daran haben wir eine Anzahl von Versuchen mit Succinimid aufgenommen. Eine genauere Untersuchung über das Verhalten des Succinimids, welches in mancher Beziehung von dem des Kaffeïns abweicht, hat Herr Bruno Emmert gemeinschaftlich mit dem einen von uns ausgeführt. Über sie soll besonders berichtet werden.

[1]) Diese Zeitschr. **30**, 89 (1899).

[2]) Bei der Abfassung der vorliegenden Abhandlung wurde die Dissertation von Dr. Naumann benutzt, welche am 10. Juli 1903 der philosophischen Fakultät in Würzburg vorgelegt wurde.



Unsere Versuche haben im grossen und ganzen eine volle Bestätigung der früher gezogenen Schlüsse[1]) über den Zusammenhang von Reduktionswirkung und Überspannung einer Kathode gebracht. Wir haben nur drei Metalle gefunden, an denen sich Kaffeïn und ebenso Succinimid reduzieren lassen: Quecksilber, Blei und Kadmium, also die, welche unter den in saurer Lösung überhaupt in Betracht kommenden die höchste Überspannung besitzen.

Aber auch an Blei tritt die elektrolytische Reduktion beider Agenzien nicht ein, wenn es künstlich in einen Zustand gebracht ist, in welchem es in reiner Schwefelsäure ein tiefes Kathodenpotential (geringe Überspannung) zeigt.

Solches konnten wir erreichen 1. mittels der in der vorhergehenden Abhandlung geschilderten „Depression des Kathodenpotentials" durch langdauerndes Polarisieren unter Zutritt der Anodenflüssigkeit; 2. durch Legieren des Bleies mit Zinn oder Antimon; 3. durch elektrolytische Fällung minimaler Mengen anderer Metalle auf der Bleioberfläche.

In allen diesen Fällen blieb eine Reduktionswirkung aus, wenn das Kathodenpotential, unter den Stromverhältnissen des Reduktionsversuchs, in reiner Säure unterhalb einer gewissen Grenze lag. In Fall 1 und 3 erhebt sich unter Umständen während der Elektrolyse die Überspannung von selbst wieder, dann zeigte sich, dass das Reduktionsvermögen wiederkehrte, sobald die Überspannung jene Grenze nach oben überschritt.

Diese untere Grenze des Kathodenpotentials in reiner Säure für eine nachweisbare Reduktion liegt beim Kaffeïn für eine Stromdichte von 0·04 bis 0·125 A. qcm zwischen 1·6 und 1·7[2]) Volt. Es ergibt sich daraus, dass der Bereich des Kathodenpotentials, welcher für die Reduktion von Kaffeïn, Succinimid und ähnlichen Substanzen in verdünnter Schwefelsäure in Betracht kommt, ein recht kleiner ist, denn die obere Grenze mit 2 Volt ist dadurch gegeben, dass bis jetzt ein für die Reduktion verwendbares Material mit höherer Überspannung als Quecksilber und Blei nicht gefunden wurde und vermutlich auch nicht gefunden werden kann.

Nach den in der vorhergehenden Abhandlung aufgeführten Resultaten würde das Zinn mit einem Potential von 1·82 Volt in reiner Säure bei 0·1 A. qcm noch Reduktion des Kaffeïns erwarten lassen.

[1]) Diese Zeitschr. **34,** 197 (1900).

[2]) Bezogen auf eine Quecksilber-Merkurosulfatelektrode, vergl. die vorhergehende Abhandlung, Kapitel I.



Tatsächlich bleibt sie völlig aus. Trotzdem behält das eben Ausgeführte Gültigkeit, denn wir haben die sonderbare Tatsache gefunden, dass Zugabe von Kaffeïn während der Elektrolyse das Potential einer Zinnkathode in verdünnter Schwefelsäure stark herabdrückt. Das Kaffeïn depolarisiert hier also, ohne nachweisbar reduziert zu werden.

Nicht minder merkwürdig scheint es uns zu sein, dass durch die Zugabe von Kaffeïn und Succinimid bei der Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure nicht immer eine Erniedrigung des Kathodenpotentials eintritt. Kleine Mengen Kaffeïn bewirken am Blei zunächst eine geringe Erhöhung des Potentials und erst grössere eine Erniedrigung; in konzentrierterer Säure bewirken auch noch grössere Mengen Kaffeïn eine Verstärkung der Polarisation. Am Quecksilber tritt eine solche Wirkung des Kaffeïns nicht zutage, vielmehr erzeugen hier schon die kleinsten Mengen Depolarisation.

Dagegen erhöht Succinimid an Blei sowohl wie an Quecksilber das Kathodenpotential, und zwar wächst diese Wirkung mit der Menge des zugegebenen Succinimids.

Nach den Resultaten der vorhergehenden Abhandlung haben Quecksilber und Blei die gleiche Überspannung. Trotzdem wird, wie schon Tafel und Schmitz[1]) nachgewiesen haben, und wie es unsere Versuche bestätigen, das Kaffeïn an Quecksilberkathoden rascher reduziert, als unter gleichen Stromverhältnissen an Blei, und das Umgekehrte fanden wir beim Succinimid.

Wenn also unsere Versuche mit Sicherheit ergaben, dass für die Brauchbarkeit eines Metalls als Kathode bei der Reduktion von schwer reduzierbaren Substanzen in erster Linie seine kathodische Überspannung in reiner Schwefelsäure massgebend ist, so beweisen sie ebenso sicher, dass ausser diesem Leitfaktor noch ein Nebenfaktor eine Rolle spielte. Unten wird gezeigt werden, dass derselbe zweckmässig als katalytischer Einfluss des Metalls auf den Reduktionsvorgang aufgefasst wird.

Einer besondern Untersuchung bedurfte die Frage nach der Wirkung der Oberflächenbeschaffenheit des Bleies auf die Reduktion, nachdem die Untersuchung der Polarisation in reiner Säure ergeben hat, dass die Überspannung von der Oberflächenbeschaffenheit nur in geringem Masse abhängig ist, und zwar so, dass polierte Bleielektroden höhere Überspannung zeigen, als „präparierte“, d. h. mit Bleischwamm überzogene. Für die elektrolytische Reduktion des Kaffeïns hatte jedoch der eine von uns präparierte Elektroden besonders geeignet

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **8**, 281 (1902).



befunden, ja es wollte früher nicht gelingen, an rauhen Bleielektroden übereinstimmende Reduktionsverlaufsbilder zu erhalten, und an polierten Bleikathoden war damals in einigen Fällen die Reduktion ganz ausgeblieben. So war der in der mehrfach zitierten Abhandlung allerdings mit Vorbehalt niedergelegte Eindruck entstanden, dass zur Reduktionswirkung auf Kaffeïn eine Bleischwammschicht unerlässlich sei.

Unsere neuen Versuche haben ergeben, dass diese Annahme nicht richtig war. Die Reduktionswirkung an verschiedenartigen Bleioberflächen geht völlig parallel mit deren Kathodenpotential in reiner Säure. Aber gleichzeitig geben die neuen Versuche auch eine befriedigende Erklärung für die frühern Befunde. Sie zeigen nämlich, dass polierte Elektroden für den reduktionsstörenden Einfluss gewisser metallischer Verunreinigungen der Kathodenflüssigkeit, bzw. Kathodenfläche wesentlich empfindlicher sind, als präparierte. Wir haben früher das von C. F. Boehringer & Söhne bezogene, prachtvoll kristallisierte Kaffeïn direkt für die Versuche verwendet. Dasselbe scheint ständig minimale Mengen Kupfer zu enthalten, welche von der Verwendung kupferner Apparate bei der Fabrikation herrühren. Diese minimalen Kupfermengen und ebenso etwaige Verunreinigungen der damals verwendeten reinsten Handelsschwefelsäure konnten genügen, die frühern Versuche an rauhen und polierten Bleielektroden zu stören, während sie von präparierten Elektroden aufgenommen werden konnten, ohne sich im Reduktionsverlauf bemerkbar zu machen. Wir haben neuerdings das Kaffeïn vor der Verwendung sorgfältig im Vakuum destilliert, und dies hat in Verbindung mit der in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen, besondern Reinigung der Schwefelsäure genügt, solche Störungen auszuschliessen. Die Notwendigkeit dieser Vorsichtsmassregeln weist darauf hin, dass für präparative Zwecke die Präparierung der Bleielektroden beizubehalten ist, auch in solchen Fällen, in denen sie primär die Reduktionsgeschwindigkeit nicht erhöht.

Das Succinimid übrigens verhält sich in der letztbehandelten Beziehung ganz anders als das Kaffeïn, doch soll, wie erwähnt, darüber besonders berichtet werden.

Bisher ist in der Hauptsache nur von dem Zusammenhang zwischen Reduktionswirkung und Kathodenpotential in reiner Schwefelsäure die Rede gewesen.

Ein weiterer Teil der nachfolgend geschilderten Versuche beschäftigt sich mit dem Kathodenpotential während der Reduktion. Bei der Erforschung einfacher Beziehungen dieses Kathodenpotentials zu den Bedingungen der Elektrolyse müssen Erscheinungen, wie sie

oben für die Wirkung eines Kaffeïn- und Succinimidzusatzes auf die Überspannung des Bleies hervorgehoben sind, störend sein. Wir haben daher unsere Versuche zunächst mit Quecksilber und Kaffeïn ausgeführt, wobei, wie erwähnt, eine solche Störung wegfällt.

Wir fanden, dass bei der Reduktion von Kaffeïn in verdünnter Schwefelsäure an einer Quecksilberelektrode (und annähernd auch an einer Bleielektrode) bei gleichbleibender Stromstärke sich bis zu etwa 75% Nutzeffekt, das Kathodenpotential in jedem Momente so einstellt, als ob nur die elektrolytische Wasserstoffentwicklung statthätte, und also der zur Reduktion des Kaffeïns verbrauchte Strom auf seine Höhe ohne Einfluss wäre.

Aus diesen Resultaten im Zusammenhalt mit dem, was in der vorhergehenden Abhandlung über die Abhängigkeit des Kathodenpotentials von der Stromdichte in verdünnter Schwefelsäure an Quecksilber mitgeteilt wurde, ergibt sich ohne weiteres, dass das Kathodenpotential während der Reduktion von Kaffeïn an Quecksilber bei gleichbleibender Stromstärke eine logarithmische Funktion des Nutzeffekts (N) ist, der Form:

$$\varepsilon = a + b \log (100 - N),$$

worin a und b Konstante bedeuten. Dies haben unsere direkten Messungen bestätigt.

Ebenso haben wir bei den schon erwähnten Versuchen, bei welchen die Kaffeïnreduktion durch Fremdmetalle gestört wurde, eine logarithmische Beziehung erkennen können zwischen dem Kathodenpotential und dem Nutzeffekt bei gleichbleibender Kaffeïnkonzentration und Stromstärke, der Form:

$$\varepsilon = a_1 + b_1 \log N,$$

worin a_1 und b_1 wieder zwei Konstante bedeuten.

Mit diesen Befunden ist, worauf wir besondern Nachdruck legen möchten, ein gewisser Anschluss unserer Arbeit an die unter andern Bedingungen angestellten Versuche Habers und seiner Schüler gewonnen, was aus den weiter unten folgenden Überlegungen besonders deutlich erhellen wird.

Es wäre hier nun der Ort, auf den gegen alle derartigen Bestimmungen möglichen Einwand[1]) einzugehen, dass die gemessenen Geschwindigkeiten keine Reaktionsgeschwindigkeiten, sondern Diffusions-

[1]) Zum ersten Male und wohl zu Recht von Nernst erhoben gegenüber den Versuchen von Goldschmidt (Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 267. 1900—1901). Vgl. auch Cottrell (Diese Zeitschr. **42**, 427. 1902) und Brunner (Diese Zeitschr. **47**, 56. 1904).



geschwindigkeiten seien. Wir halten mit Haber und Russ diesen Einwand, unsern Versuchen gegenüber, für unhaltbar, weil uns kein irgendwie stichhaltiger Grund vorzuliegen scheint, dem Reduktionsvorgang von Kaffeïn u. dgl. in der Kathodengrenzschicht eine unmessbar grosse Geschwindigkeit zuzuschreiben. Überhaupt möchten wir uns hinsichtlich der allgemeinen Gegengründe gegen diesen Einwand völlig den Ausführungen von Haber und Russ[1]) anschliessen.

Diese beiden Autoren haben, gleich Loeb, störende Diffusionseinflüsse durch kräftiges Rühren auf ein Minimum herabzudrücken gesucht. Das war bei unsern Versuchen nicht notwendig, weil wir unter ständiger kathodischer Gasentwicklung arbeiteten, welche stärkere Verarmungserscheinungen nicht aufkommen lässt, wenn die Stromdichte nicht zu klein, der Nutzeffekt der Reaktion nicht allzu hoch und die Stromkonzentration nicht zu gross wird[2]).

Dass bei unsern Versuchen nicht lediglich Diffusionsgeschwindigkeiten gemessen werden, erhellt wohl ohne weiteres und zur Genüge daraus, dass im gleichen Apparat, bei gleichem Elektrolyten, gleicher Stromdichte und gleicher Oberflächenbeschaffenheit der Kathoden an verschiedenen Metallen so vollkommen verschiedene Effekte erzielt werden, wie sie der eine von uns schon vor vier Jahren publiziert hat. Dass hinwiederum Diffusionseinflüsse bei allen solchen Versuchen in Rücksicht zu ziehen sind, war uns schon vor der freundlichen Belehrung durch Herrn Cottrell (loc. cit.) bekannt.

Die oben erwähnte Tatsache, dass sich das Kathodenpotential bei der Reduktion von Kaffeïn in verdünnter Schwefelsäure an Quecksilber so einstellt, als ob nur die elektrolytische Wasserstoffentwicklung statthätte, scheint auf den ersten Blick ganz ausserordentlich für die von dem einen von uns früher ausgesprochene[3]), in neuester Zeit von Loeb und Moore adoptierte[4]) Ansicht über die Art der Vorgänge an der

---

[1]) Diese Zeitschr. **47**, 260—265 (1904).

[2]) Vgl. Zeitschr. f. Elektrochemie **8**, 281 Anmkg. (1902), ferner das in der vorhergehenden Abhandlung Gesagte. Sand (Diese Zeitschr. **35**, 648. 1900) fand das Teilungsverhältnis zwischen Kupferabscheidung und Wasserstoffentwicklung bei der Elektrolyse einer sauren Kupfersulfatlösung auch bei starker Wasserstoffentwicklung abhängig von der Art des Rührens. Hier liegt jedoch tatsächlich eine Reaktion vor (Kupferabscheidung), von der man annehmen darf, dass sie mit unmessbar grosser Geschwindigkeit verlaufe, so dass hier wohl tatsächlich Diffusionsgeschwindigkeiten gemessen wurden. Übrigens mögen auch allein schon die Form des Sandschen Apparates, sowie die grosse Verdünnung seiner Lösungen die abweichenden Befunde bedingt haben.

[3]) Diese Zeitschr. **34**, 199 (1900). [4]) Diese Zeitschr. **47**, 430 (1904).

Kathode zu sprechen. Die letztere nahm an, dass der zur Reduktion dienende Wasserstoff überhaupt nicht zur Abscheidung an der Kathode gelange, sondern im Moment der Entionisierung zur Reduktion verbraucht werde, und stände also im vollen Einklang zu dem experimentellen Befunde.

Nun ist aber nicht zu verkennen, dass man mit dieser Ansicht auf Schwierigkeiten stösst, sobald man bedenkt, dass eine gewisse „Überspannung" auch bestehen bleibt, wenn die Wasserstoffentwicklung durch einen Depolarisator völlig aufgehoben wird. Es scheint uns dies aus unsern Versuchen mit Quecksilber und Kaffeïn, sowohl als auch aus den sämtlichen Versuchen von Haber an Platin zur Evidenz hervorzugehen.

Wenn man also daran festhält — und wir halten dies für notwendig —, dass die Überspannung in reiner Säure von der zwangsweisen Ansammlung von Wasserstoff in irgend einer Form[1]) herrühre und in der elektromotorischen Kraft der so gebildeten wasserstoffhaltigen Kathode bestehe, so kann man die weitere Annahme nicht umgehen, dass auch bei Gegenwart eines Depolarisators, solange noch Wasserstoffentwicklung statthat, das Kathodenpotential von derselben Herkunft sei, und es erscheint sehr naheliegend (wenn auch nicht notwendig) diesen Schluss fortzusetzen und anzunehmen, dass auch, wenn durch einen Depolarisator die Wasserstoffgasbildung vollkommen unterdrückt wird, in saurer Lösung die kathodische Überspannung von einer Wasserstoffkathode herrühre.

Das ist die von Haber zur Grundlage seiner theoretischen Ableitungen gemachte These.

Die Einwände Loebs (loc. cit.) gegen eine solche Anschauung scheinen uns gegenüber ihren Vorzügen nicht stichhaltig. Der eigentlich messende Teil der Loebschen Arbeit zeigt, dass bei gleichem Kathodenpotential an den verschiedensten Metallen bei der Reduktion alkalischer Nitrobenzollösungen im grossen und ganzen die gleichen chemischen Effekte erzielt werden. Das scheint uns doch eher dafür, als dagegen zu sprechen, dass das Kathodenpotential in allen Fällen der gleichen Ursache seine Existenz verdanke. Im übrigen läuft der Beweisversuch Loebs darauf hinaus, dass er an unangreifbaren Kathoden (Platin) die „typische Metallwirkung" auf die Nitrobenzolreaktion auch beobachtet hat, wenn nur im Elektrolyten das betreffende Metall (z. B. Zink)

---

[1]) Sei es nun gasförmiger Wasserstoff unter hohem Druck, atomarer Wasserstoff oder Wasserstoffverbindungen.

gelöst war, und trotzdem er an der Platinelektrode keine Metallabscheidung sehen oder chemisch nachweisen konnte. „Daraus folgt", sagen Loeb und Moore, „mit Notwendigkeit, dass nicht Wasserstoff oder Natriumionen durch ihre Abscheidung auf der Elektrode die Reduktionswirkung bestimmen, sondern die im Elektrolyten befindlichen Metallionen." Solche Versuche — über welche übrigens exakte experimentelle Angaben fehlen — können aber unserer Meinung nach ebenso gut erklärt werden dadurch, dass die „typische Metallwirkung" in einem katalytischen Einfluss auf die Reaktionsfähigkeit der entladenen Natrium- oder Wasserstoffatome bestehe. Ohne die Annahme katalytischer Wirkungen kommt man auf diesem Gebiete, wenigstens heute, ohnehin nicht aus.

Wir halten also die Habersche Anschauung heute für richtiger, weil brauchbarer. Sie gestattet, die Überspannungen mit und ohne Wasserstoffentwicklung unter den gleichen Gesichtspunkt zu bringen, und macht sie der Rechnung zugänglich, was uns andere Annahmen nicht zu leisten scheinen.

Auf den ersten Blick scheint sich Habers Anschauung mit dem oben erwähnten einfachen Resultat über die Höhe des Kathodenpotentials bei der Reduktion von Kaffeïn am Quecksilber nicht zu vertragen. Aber bei näherer Betrachtung findet man sie doch damit in Einklang. Dies zeigt die folgende Ableitung, welche wir erst angestellt haben, nachdem das experimentelle Resultat gewonnen war.

Wir gehen aus von der Annahme, dass bei Reduktionen in saurer Lösung das Elektrodenpotential hervorgerufen werde durch die zwangsweise Ansammlung von Wasserstoff in irgend einer Form (wir bevorzugen die Annahme von atomerem Wasserstoff), und dass von diesem Wasserstoff einerseits die Wasserstoffgasbildung, anderseits die Reduktionswirkung ausgehe. Das Potential wird dann durch die Konzentration c dieses Wasserstoffs bestimmt sein. Wir machen weiter die Annahme, dass die beiden Reaktionen, Wasserstoffgasbildung und Reduktionswirkung nicht reversibel, die Konzentration des Kaffeïns konstant seien, dann erhalten wir für die Geschwindigkeiten dieser Vorgänge:

$$v_w = c^m K_w \quad (1)$$

$$v_r = c^n K_r \quad (2)$$

wenn m die an der Wasserstoffentwicklung, n die an der Reduktion teilnehmende Molekülzahl ist. (Nach unserer speziellen Annahme wären $m = 2$ und n wahrscheinlich $= 4$, wenn es sich um die Kaffeïnreduktion handelt.) K_w und K_r bedeuten Konstante.



Die Summe der Geschwindigkeiten dieser beiden Reaktionen wird gemessen durch die Stromstärke, also, wenn α ein Proportionalitätsfaktor:

$$\alpha I = c^m K_n + c^n K_r. \tag{3}$$

Formt man nun (3) um in:

$$\alpha I = c^m \left(K_w + \frac{c^n}{c^m} K_r\right),$$

so wird:

$$c = \sqrt[m]{\frac{\alpha I}{K_w + K_r c^{n-m}}}. \tag{4}$$

Ist der Nutzeffekt der Reduktion in Prozenten q, dann ist das Verhältnis zwischen dem zur Reduktion und dem zur Wasserstoffentwicklung verbrauchten Wasserstoff:

$$p = \frac{q}{100 - q}. \tag{5}$$

Weiter ist aber:

$$p = \frac{c^n K_r}{c^m K_w} = \frac{v_w}{v_r} \tag{6}$$

oder:

$$K_r = p \,.\, K_w \,.\, c^{m-n}.$$

Dies in (4) eingesetzt, liefert:

$$c = \sqrt[m]{\frac{\alpha I}{K_w (1 + p)}}. \tag{7}$$

Diesen gleichen Ausdruck erhält man für den Fall, dass die Elektrolyse ohne Depolarisator mit dem gleichen Bruchteil von I durchgeführt wird, der vorher für die Wasserstoffbildung verbraucht wurde.

Die neue Stromstärke ist dann:

$$\frac{100 - q}{100} \cdot I$$

oder unter Verwendung von (5):

$$\frac{I}{p + 1}.$$

Für diese neue Stromstärke berechnet sich c unter Verwendung von (1) nach der Gleichung:

$$\alpha \frac{I}{p + 1} = c^m K_w,$$

oder also identisch mit (7):

$$c = \sqrt[m]{\frac{\alpha I}{K_w \,.\, (p + 1)}}.$$

Diese Überlegung lässt sich auch umkehren. Formt man (3) um in:

$$\alpha I = c^n (K_w c^{m-n} + K_r)$$

$$c = \sqrt[n]{\frac{\alpha I}{K_r + K_w c^{m-n}}} \tag{8}$$

und setzt hierin das aus (6) berechnete:

$$K_w = \frac{K_r \, . \, c^{n-m}}{p},$$

so findet man:

$$c = \sqrt[n]{\frac{\alpha I}{K_r\left(1 + \frac{1}{p}\right)}} = \sqrt[n]{\frac{\alpha I \, . \, p}{K_r \, . \, (p+1)}}.$$

Dies ist nun aber wieder die Konzentration für den Fall, dass die Elektrolyse ohne Wasserstoffentwicklung mit dem gleichen Bruchteil von I durchgeführt werden könnte, der vorher für die Reduktion allein verbraucht worden ist.

Diese neue Stromstärke wäre nämlich:

$$\frac{q \, . \, I}{100},$$

oder unter Verwendung von (5):

$$\frac{p}{p+1} I.$$

Für diese Stromstärke berechnet sich c unter Verwendung von (2) nach der Gleichung:

$$\alpha \frac{p}{p+1} I = c^n K_r,$$

oder also identisch mit (9):

$$c = \sqrt[n]{\frac{\alpha I p}{K_r (p+1)}}.$$

Dies sagt aus, dass wir die bei unsern Versuchen beobachteten Potentialwerte direkt mit solchen Werten vergleichen können, welche bei Elektrolysen ohne Wasserstoffentwicklung (Haber und andere) gefunden werden, wenn man nur den auf die Reduktion entfallenden Stromanteil anstatt des ganzen Stroms in Rechnung zieht.

Auch diese Folgerung wird durch unsere Resultate bestätigt.

In den oben erwähnten Versuchen an Bleikathoden mit Fremdmetallen, welche zu der Beziehung:

$$\varepsilon = a_1 + b_1 \, . \log N$$

geführt haben, gibt der Nutzeffekt N den für die Kaffeïnreduktion verbrauchten Stromanteil I_1 des ganzen Stroms I an:

$$I_1 = \frac{N . I}{100} \qquad N = \frac{100}{I} \cdot I_1 .$$

Wir finden also: $\varepsilon = a_2 + b_1 . \log I_1$;

d. h. bei gleichbleibender Kaffeïnkonzentration und Stromstärke ist das Kathodenpotential eine logarithmische Funktion des für die Kaffeïnreduktion verbrauchten Stromanteils.

Das Resultat ist konform mit dem von Haber bei der Reduktion des Nitrobenzols ohne Wasserstoffentwicklung gefundenen.

Der eben ausgesprochene Satz wurde gefunden an Kathoden, deren „Potential in reiner Säure“ sich während der Elektrolyse änderte. Analog kann man das oben durch die Gleichung:

$$\varepsilon = a + b \log (100 - N)$$

ausgedrückte Resultat dahin aussprechen:

Für eine Kathode mit bestimmtem Potential in reiner Säure ist bei gleichbleibender Stromstärke, aber wechselnder Kaffeïnkonzentration das Kathodenpotential eine logarithmische Funktion des für die Wasserstoffentwicklung verbrauchten Stromanteils.

Als allgemeinstes Resultat dieses Teiles unserer Arbeit glauben wir schliessen zu dürfen, dass die Wasserstoffgasbildung und der Reduktionsvorgang vollkommen koordinierte Vorgänge sind.

Von den weitern Befunden machen wir uns folgendes Bild: Die Wasserstoffentwicklung wird von fast allen Metallen katalytisch beschleunigt, am wenigsten und gleich stark oder vielleicht auch garnicht vom Quecksilber und Blei. Auch auf die Reduktion des Kaffeïns und Succinimids haben manche Metalle, z. B. Blei auf die des letztern, Quecksilber auf die des erstern einen beschleunigenden Einfluss, jedoch tritt dieser Einfluss hinter dem auf die Wasserstoffbildung stets stark zurück. Wäre dies nicht der Fall, so hätten wir ein Metall finden müssen, welches trotz niederer Überspannung in reiner Säure schon bei tiefem Kathodenpotential Kaffeïn hätte reduzieren lassen.

Die im Kapitel II. des experimentellen Teils geschilderten Versuche und ebenso die erwähnten von Loeb mitgeteilten Befunde bei der Reduktion von Nitrobenzol in alkalischer, metallhaltiger Lösung scheinen darauf zu deuten, dass auch im Elektrolyten gelöste Stoffe katalytische Einflüsse sowohl auf die Wasserstoffgasbildung, als auf die Reduktionsvorgänge haben können.

Experimenteller Teil.

I. Das Arbeitsverfahren.

Zu dem im nachstehenden beschriebenen Versuchen wurden die Apparate und Methoden benutzt, welche einerseits von Tafel und von Schmitz schon früher zur Verfolgung des Reaktionsverlaufs an Blei- und Quecksilberelektroden verwendet worden, und welche anderseits in der vorhergehenden Arbeit: „Über Polarisation bei kathodischer Wasserstoffentwicklung“ beschrieben sind.

Wenn gleichzeitig Kathodenpotential und Stromausbeute bestimmt werden sollte, so wurde für Quecksilber der von Tafel und Schmitz[1]) beschriebene, für feste Metalle der in Fig. 7 der vorhergehenden Abhandlung abgebildete „Horizontalapparat“ benutzt. Die Haber-Luggin-sche Kapillare musste dann gasdicht durch den Stopfen geführt werden, da während der Reduktion der aus dem Kathodenraum entweichende Wasserstoff gemessen wurde. Gleichzeitig musste sie aber auch so leicht beweglich sein, dass man sie leicht drehen und mit ihrer Spitze so in einem Halbkreise die Kathodenfläche querüber abtasten konnte. Diese beiden Forderungen wurden durch die aus der genannten Figur erkennbare Anordnung befriedigend erfüllt, bei welcher die Kapillare von einem trichterartigen Glasrohr geführt wird, an dessen obern Ende erst mittels eines besondern kleinen Gummistopfens der gasdichte Abschluss statthat.

Andere Versuche wurden in „Vertikalapparaten“ ausgeführt, wie sie der eine von uns[2]) früher beschrieben hat. Jedoch wurde die Zelle (loc. cit. Fig. 2) direkt in einen oben mit Stromzuführungsband versehenen Bleibecher eingesetzt, dessen Boden mit einer Glasplatte bedeckt war, und dessen Seitenwand direkt als Anode diente[3]).

Wir haben zwei nur in den Dimensionen verschiedene Apparate benutzt, welche im folgenden mit A und B bezeichnet werden sollen.

„Vertikalapparat A“ bestand aus einer walzenförmigen Kathode von 10 mm Durchmesser, einer Porzellanzelle von 30 mm lichter Weite, 70 mm Höhe und $2^1/_2$ mm Wandstärke. Der Anodenbecher war 50 mm weit und 88 mm hoch.

Der „Vertikalapparat B“ besass gleichfalls eine Kathode von 10 mm Durchmesser, aber eine Zelle von 50 mm lichter Weite, 80 mm Höhe und 4 mm Wandstärke. Der Anodenbecher war 80 mm weit und 105 mm hoch.

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. **8**, 281 (1902). [2]) Diese Zeitschr. **34**, 204 (1900).
[3]) Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1512 Anmerkung 2. (1902).

Der Apparat A diente in der Hauptsache nur für qualitative Versuche, der Apparat B aber für quantitative, weil in ihm die Stromkonzentration eine geringere blieb, und somit der zeitliche Abfall des Nutzeffekts weniger steil war und sich genauer verfolgen liess.

Als Zellen dienten bei den quantitativen Versuchen sehr schwer durchlässige Tonzellen mit kleinem Widerstand, welche vor Jahren von Desaga in Heidelberg bezogen waren, aber leider in gleicher Vorzüglichkeit nicht mehr erhältlich sind. Für qualitative Versuche verwendeten wir die leichter durchlässigen Berliner Porzellanzellen. Die Reinigung der Zellen wurde in der früher beschriebenen Weise[1]) vorgenommen, für die Reinigung des Elektrolyten, die Vorbehandlung der Elektroden und für die Temperaturregulierung während des Versuches gilt alles das, was im Abschnitt III. der vorhergehenden Abhandlung gesagt ist. Das Kaffeïn (reinstes Handelsprodukt) und das Succinimid haben wir vor der Verwendung im Vakuum aus Glasapparaten destilliert.

Zur Beobachtung des Reaktionsverlaufs diente die früher[2]) ausführlich beschriebene Anordnung. Zur Erzielung kleiner Wasserstoffblasen in der pneumatischen Wanne haben wir in die Gasleitung zwischen Elektrolyseur, bzw. Wasserstoffvoltameter und Rohrmündung in der Wanne je ein Kapillarrohr eingeschaltet, welches in einem vordern, weiten Teil Watte enthielt, um verspritzte Säure von der Kapillare abzuhalten. Wenn die Stromausbeute gleich zu Beginn der Reduktion bestimmt werden sollte, wurde das Wasserstoffvoltameter in gleicher Weise gekühlt, wie der Elektrolyseur, weil andernfalls durch die stärkere Ausdehnung des Gasinhalts des Voltameters Fehler entstanden wären.

II. Wirkung von Kaffeïn und Succinimid auf das Kathodenpotential während der Elektrolyse.

1. Allgemeines.

Orientierende Versuche über die in der Überschrift genannte Wirkung haben wir in der Weise angestellt, dass die Elektrolyse zunächst mit 50 ccm reiner Säure im Horizontalapparat in Gang gesetzt und das Potential bestimmt wurde; dann wurde, ohne Unterbrechung des Stroms, eine konzentrierte Lösung des betreffenden Stoffs in der Säure zugegeben, nachdem die entsprechende Menge Säure aus dem Apparat ausgesaugt worden war. Hierauf wurde das Potential wieder bestimmt. Unter Umständen wurde die Zugabe mehrmals wiederholt.

[1]) Diese Zeitschr. **34**, 202 (1900).
[2]) Diese Zeitschr. **34**, 206 (1900) und Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 2219 (1900).

a. Versuche mit Kaffeïn.

Zwei Versuche wurden übereinstimmend an rauhen Bleikathoden mit 2-norm. H_2SO_4 und 2 ccm einer Kaffeïnlösung, enthaltend 0·1 g Kaffeïn, bei 0·04 A. qcm kathodischen Stromdichte (Stromkonzentration 20 A. pro Liter) und 20° ausgeführt. Die Kaffeïnzugabe wurde nach je fünf Minuten zweimal wiederholt. Es fand sich folgendes:

Kathodenpotential in reiner Säure	1·880 Volt	1·888 Volt
Erste Zugabe von 0·1 g Kaffeïn	1·890	1·898
Zweite „ „ „ „	1·878	1·892
Dritte „ „ „ „	1·850	1·860

Die beiden Versuche zeigen also ganz übereinstimmend, dass durch den ersten Kaffeïnzusatz das Potential um 0·01 Volt erhöht, durch den zweiten Zusatz wieder auf den ursprünglichen Wert, durch den dritten endlich um weitere 0·03 Volt erniedrigt wird. Die Wirkung des ersten Dezigramms Kaffeïn ist unerwartet und merkwürdig; sie bewirkt eine Steigerung der Polarisation anstatt einer Depolarisation, und erst die weitern Zusätze von Kaffeïn wirken depolarisierend. Eine bündige Erklärung für dieses Verhalten lässt sich zur Zeit nicht geben, doch ist es wahrscheinlich, dass sich die Wirkung des Kaffeïns aus zwei entgegengesetzten Komponenten zusammensetzt. Einmal wirkt es, wie zu erwarten, depolarisierend, gleichzeitig aber verstärkt es die Überspannung der Bleikathode. Bei kleinen Kaffeïnzugaben überwiegt zunächst die zweite Wirkung, die aber in dem Masse von der erstgenannten Wirkung kompensiert und schliesslich übertroffen wird, wie die Kaffeïnmenge zunimmt.

In konzentrierter Schwefelsäure überwiegt die in der verdünnten Säure stark zurücktretende Wirkung eines Kaffeïnzusatzes auf die Überspannung der Kathode so sehr, dass die Kathodenpotentiale in kaffeïnhaltiger Säure bis zu hohen Kaffeïnkonzentrationen höher werden, als in reiner Säure.

Die folgenden beiden Versuche wurden an Bleielektroden mit 50 ccm 40%iger Schwefelsäure und 1·25 g Kaffeïn angestellt; Stromdichte 0·05 A. qcm; Stromkonzentration 25 A. pro Liter.

Bleikathode präpariert:	
Potential in reiner Säure	1·783 Volt
Zugabe der Kaffeïnlösung	1·812
Nach 100 Minuten	1·848
Bleikathode rauh:	
Potential in reiner Säure	1·863 Volt
Zugabe der Kaffeïnlösung	1·850
Steigt innerhalb 20 Minuten auf	1·865
Nach weitern 40 Minuten auf	1·880

Im Gegensatz zum Blei wirkt das Kaffeïn an Quecksilberkathoden schon in ganz geringer Konzentration depolarisierend, wie dies der folgende Versuch zeigt, welcher mit 2-norm. Schwefelsäure bei 15·5° genau wie der entsprechende Versuch an Blei ausgeführt wurde.

Kathodenpotential in reiner Säure	1·929 Volt
Zugabe von 0·1 g Kaffeïn, in 2 ccm Säure gelöst	1·898
Das Potential steigt im Laufe von 15 Min. wieder auf	1·919

Hierher gehört auch noch ein Versuch, welchen wir aus den in der Einleitung hervorgehobenen Gründen mit Zinn angestellt haben. An einer horizontalen Zinnkathode (aus reinem „Bankazinn" gegossen) wurde im horizontalen Reduktionsapparat die Elektrolyse mit 50 ccm einer 2-norm. Schwefelsäure einige Minuten mit 0·04 A. qcm in Gang gesetzt, die Säure dann ausgesaugt und 50 ccm einer Lösung von 1 g Kaffeïn in 2-norm. Schwefelsäure eingefüllt. Dabei zeigte sich, dass der Kaffeïnzusatz das Potential stark herabdrückte, trotzdem keine Reduktion stattfand[1]).

Potential in reiner Säure	1·760 Volt[2])
Zugabe von Kaffeïn	1·670
Fällt innerhalb sechs Minuten weiter auf	1·641
Steigt dann langsam wieder bis auf	1·697

Die Messung des Wasserstoffs ergab Differenzen von 0—0·05 ccm pro Minute zwischen Zelle und Voltameter. Eine Wiederholung des Versuches in der Form, dass von Anfang an Kaffeïn zu der Kathodenflüssigkeit gesetzt wurde, ergab dasselbe Resultat.

b. Versuche mit Succinimid.

Ein Succinimidzusatz erhöht sowohl an rauhem Blei als an Quecksilber das Kathodenpotential, wenigstens in 50% Schwefelsäure, mit der wir allein bisher Versuche ausgeführt haben.

Bei einem Versuche an rauher Bleikathode wurde in 50%iger Säure mit 0·12 A. qcm polarisiert und, da zunächst das Potential langsam anstieg, die Elektrolyse eine Stunde fortgesetzt, bis dasselbe zehn Minuten konstant war. Dann wurde 1 ccm 50%ige Säure enthaltend 0·1 g Succinimid eingefüllt, fünf Minuten gewartet, weitere 2 ccm der Succinimidlösung eingefüllt, wieder fünf Minuten gewartet, dann 5 ccm eingefüllt, und nach weitern zehn Minuten endlich 10 ccm der Kathodenflüssigkeit ausgesaugt und 10 ccm Succinimidlösung eingetragen. Die Temperatur schwankte zwischen 17—18·5°.

---

[1]) Etwas Analoges ist in neuester Zeit von Erich Müller (Zeitschr. f. Elektrochemie **10**, 753. 1904) auch für die Anode beobachtet worden.

[2]) Der Wert ist niedriger, als der aus Fig. 15 der vorhergehenden Abhandlung zu entnehmende, weil er nicht dem zeitlichen Polarisationsmaximum entspricht.



Anfangspotential		1·897 Volt, bleibt 5 Minuten konstant, um dann während einer Stunde langsam auf 1·917 Volt zu steigen.
Zugabe von 0·1 g Succinimid		1·921 Volt steigt in 5 Minuten
	auf	1·922 „
„ „ 0·2 g „		1·923 „ „ „ 5 „
	auf	1·924 „
„ „ 0·5 g „		1·925 „ „ „ 10 „
	auf	1·931 „
„ „ 1·0 g „		1·935 „ „ „ 10 „
	auf	1·947 „

Bei dem entsprechenden Versuche mit Quecksilber wurde, nachdem sich ein konstanter Potentialwert in reiner 50 %iger Säure eingestellt hatte, 1·0 g Succinimid, gelöst in 10 ccm Säure auf einmal zugegeben (nachdem zuvor 10 ccm der Kathodenflüssigkeit ausgesaugt worden waren). Die Versuchsbedingungen waren sonst dieselben wie beim Blei. Temperatur 19·3—20°.

Potentialwert in 50%iger Schwefelsäure	1·898 Volt
fällt in 30 Minuten auf	1·896
Zugabe von 1 g Succinimid	1·923
fällt während 10 Minuten auf	1·921

2. Beziehung zwischen Kathodenpotential und Reduktionswirkung auf Kaffeïn an Quecksilber und Blei.

a. Quecksilber und Kaffeïn.

Nach den eben genannten Befunden war eine einfache Beziehung zwischen Kathodenpotential und Reduktionswirkung (Nutzeffekt) nur beim Quecksilber und Kaffeïn zu erwarten, und sie hat sich denn auch tatsächlich nachweisen lassen. Sie lässt sich am einfachsten folgendermassen ausdrücken:

Das Kathodenpotential stellt sich in jedem Moment so ein, als ob nur die elektrolytische Wasserstoffentwicklung statthätte, und also der zur Reduktion des Kaffeïns verbrauchte Strom auf seine Höhe ohne Einfluss wäre.

Es gilt dies sehr scharf, wie uns zwei Versuche gezeigt haben, solange der Nutzeffekt nicht allzuhoch steigt. Die Versuche wurden im gleichen Apparat einerseits mit reiner 2-norm. H_2SO_4, anderseits mit einer Lösung von 1 g Kaffeïn in 50 ccm doppeltnormaler Schwefelsäure angestellt, wobei im letztern Falle neben dem Potentiale ständig alle zwei Minuten der Nutzeffekt der Reduktion bestimmt und die Stromdichte während des ganzen Versuchs konstant auf 0·04 A. qcm gehalten wurde.



Bei dem Versuch mit reiner Schwefelsäure dagegen wurde auf die in der vorhergehenden Abhandlung geschilderten Weise die Stromdichte variiert und jedesmals das zugehörige Potential bestimmt. Die Temperatur beim Reduktionsversuch schwankte zwischen 15·3 und 15·8°. Die Potentialwerte in reiner Säure waren bei 12° bestimmt. Die gefundenen Werte wurden daher (vgl. die vorhergehende Abhandlung, Kapitel IV. C.) auf die Temperatur korrigiert, welche beim Reduktionsversuch sich eingestellt hatten. Die folgende Tabelle enthält nun für die Nutzeffekte N unter $100-N$ den zur Wasserstoffentwicklung verbrauchten Stromanteil in Prozenten, unter I die diesem Stromanteil entsprechende Stromdichte und unter ε_1 das bei der Reduktion des Kaffeïns bei diesem Nutzeffekt gemessene oder aus der Potentialverlaufskurve für den betreffenden Zeitpunkt entnommene Potential, ε_2 dagegen ist das bei der Stromdichte I in reiner Säure herrschende Potential.

Tabelle 1.

N	$100-N$	I	ε_1	ε_2
90	10	0·004	1·836	1·815
85	15	0·006	1·839	1·834
75·5	24·5	0·01	1·850	1·854
50·4	49·6	0·02	1·886	1·887
25·8	74·2	0·03	1·905	1·908
0	100	0·04	1·923	1·922

Dass bei den höhern Nutzeffekten die einfache Beziehung nicht mehr gilt, ist fast selbstverständlich, da wir bei unsern Versuchen nicht gerührt haben, und bei geringer Wasserstoffentwicklung die Rührwirkung der Wasserstoffblasen für höhere Stromdichten nicht mehr ausreicht. Das Potential muss dann durch Verarmung der Kathodengrenzschicht an Wasserstoffionen höher ausfallen, als bei Verwendung reiner Säure, bei welcher die gleiche Wasserstoffgasentwicklung, also Rührwirkung einer viel kleinern Stromdichte und Stromkonzentration gegenübersteht.

Wie schon in der Einleitung hervorgehoben, ergibt sich aus der Tabelle 1 mit Notwendigkeit, dass für die Abhängigkeit des Nutzeffekts von dem Kathodenpotential bei den der Tabelle zugrunde liegenden Versuchen die Beziehung:

$$\varepsilon = a + b \log(100 - N)$$

gelten muss, wiederum allerdings nur, wenn der Nutzeffekt 75% nicht wesentlich überschreitet. In der folgenden Tabelle sind die Potentialwerte ε beider Versuche für solche Werte von $100-N$ zusammengestellt, welche fortlaufend im Verhältnis 1 : 1·2, 1 : 1·4 zueinander stehen. Unter $\Delta_{1\cdot2}$ und $\Delta_{1\cdot4}$ sind dann die Differenzen je zweier auf-



einander folgender ε-Werte gegeben, welche bei scharfer Gültigkeit der logarithmischen Beziehung konstant sein müssten.

Tabelle 2.

N	$100-N$	ε	$\Delta_{1\cdot 2}$	N	$100-N$	ε	$\Delta_{1\cdot 4}$
88·7	11·3	1·838		88·7	11·3	1·838	
—	—	—	—	84·2	15·8	1·839	1
83·7	16·3	1·839	—	77·9	22·1	1·847	8
80·5	19·5	1·841	2	69·0	31·9	1·863	16
76·6	23·4	1·848	7	56·6	43·4	1·880	17
71·9	28·1	1·858	10	39·2	60·8	1·897	17
66·3	33·7	1·868	10	14·9	85·1	1·913	16
59·6	40·4	1·877	9				
51·6	48·4	1·885	8				
41·9	58·1	1·896	11				
30·3	69·7	1·902	6				
16·4	83·6	1·913	11				
0	100·3	1·922	9				

Wenn man aus den in der Tabelle enthaltenen Werten für 76·6 und 0 % Nutzeffekt die Konstante b errechnet, ergibt sich 0·117, also wenigstens annähernd derselbe Wert, der für die Polarisationsmessungen am Quecksilber in reiner Säure gefunden worden ist (0·107). a wird 1·689.

b. Blei und Kaffeïn.

Der oben erwähnte Einfluss des Kaffeïns auf die spezifische Überspannung einer Bleikathode macht es wahrscheinlich, dass hier die während der Reduktion gemessenen Kathodenpotentiale ständig etwas höher ausfallen werden, als sie nach dem am Quecksilber gefundenen Gesetze sein sollten, dem ist in der Tat auch so, wie der folgende Versuch zeigt. Er wurde an rauhem Blei im horizontalen Reduktionsapparat unter denselben Bedingungen wie die Reduktion am Quecksilber ausgeführt; die Bezeichnungen der Tabelle 3 haben dieselbe Bedeutung wie oben. Die Werte für ε_2 wurden in einem besonders angestellten Versuche ermittelt. Die Temperatur war bei beiden Versuchen annähernd dieselbe (15·5—18·5°); die Werte sind unkorrigiert angegeben.

Tabelle 3.

N	$100-N$	I	ε_1	ε_2
75%	25%	0·01	1·825	1·805
50	50	0·02	1·880	1·862
0	100	0·04	1·913	1·915

Die gefundenen Potentialwerte während der Reduktion sind also, solange überhaupt noch Kaffeïn vorhanden ist, 20 Millivolt höher gefunden worden, als die entsprechenden Werte in reiner Schwefelsäure.

Trotzdem kann man auch hier noch die am Quecksilber aufgefundene logarithmische Beziehung zwischen dem Kathodenpotential und dem Werte $100 - N$ wenigstens angedeutet erkennen. In der Tabelle 4 ist der Reduktionsversuch am Blei in der gleichen Weise wiedergegeben, wie für Tabelle 2 beschrieben.

Tabelle 4.

N	$100 - N$	ε	$\Delta_{1,2}$
66·6	33·4	1·825	
			17
59·9	40·1	1·842	
			32
51·9	48·1	1·874	
			15
42·3	57·7	1·889	
			17
30·8	69·2	1·906	

Die Tabelle hört mit einem Nutzeffekt von 30% auf, weil bald nachdem dieser erreicht war, eine Störung eintrat. Es konnte aber trotzdem zu Ende reduziert und der Potentialwert für den Nutzeffekt 0 (siehe Tabelle 3) bestimmt werden.

III. Beziehungen zwischen Kathodenpotential in reiner Säure und Reduktionswirkung.

A. Qualitative Vergleichung verschiedener Metalle.

Dass sowohl das Kaffeïn als das Succinimid an Bleikathoden reduziert werden können, ist mehrfach erwähnt worden; Tafel und Schmitz haben auch bereits gezeigt, dass das Quecksilber für die Kaffeïnreduktion noch geeigneter ist als das Blei[1]); ebenso hat Tafel berichtet, dass die Reduktion von Kaffeïn nicht gelingt an Kathoden aus Platin, Silber und Zinn[2]). Weiterhin haben wir alle die Metalle noch untersucht, deren Kathodenpotentiale in reiner Säure in der vorhergehenden Arbeit bestimmt worden sind. Das Kaffeïn versuchten wir also zu reduzieren an Kathoden aus Kadmium, Wismut, Gold, Kupfer und Nickel, das Succinimid an denselben Metallen, sowie an Quecksilber, Silber, Zinn und Platin. Die Metalle wurden in derselben Form für die Reduktionsversuche verwendet, wie es für die Überspannungsmessungen geschehen war; ausgeführt wurden die Versuche in dem Vertikalapparat A mit Ausnahme natürlich des Versuchs an der Quecksilberkathode, für welchen der erwähnte von Tafel und Schmitz konstruierte Apparat benutzt wurde. Das Kaffeïn wurde in zweifachnormaler, das Succinimid aus später zu besprechenden Gründen in 50%iger

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **8**, 281 (1900).

[2]) Diese Zeitschr. **34**, 187 (1900).

Schwefelsäure gelöst, beide in einer Konzentration von 50 g pro Liter. Die Versuche wurden mit einer Stromkonzentration von 60 A. pro Liter Kathodenflüssigkeit begonnen und mindestens $^1/_2$ Stunde unter öfterm Vergleichen der Wasserstoffvolumina fortgesetzt, auch wenn von Anfang an keine Spur einer Reaktion beobachtet wurde. In solchen Fällen erhöhten wir dann zuletzt die Stromstärke auf den zwei- bis dreifachen Wert, um zu sehen, ob bei höhern Stromkonzentrationen und -dichten eine Reduktion einträte. Aber in keinem Falle hat diese Erhöhung des Stromes an einem anfänglichen negativen Resultate etwas geändert.

Es trat bei diesen Versuchen eine sicher nachweisbare Reduktion von Kaffeïn und Succinimid nur an Kathoden aus Quecksilber, Blei und Kadmium ein, in allen andern Fällen entwich aus der mit Kaffeïn- oder Succinimidlösung gefüllten Zelle ebensoviel Wasserstoff als aus dem Voltameter, nämlich etwa 10 ccm in der Minute. Bei einigen Versuchen wurden aus der Zelle in der Minute 0·1 oder 0·2 ccm Wasserstoff weniger entbunden als aus dem Voltameter; ob dies von Undichtheiten der Zelle herrührte oder von einer spurenweisen Reduktion des Kaffeïns und Succinimids, lässt sich schwer entscheiden.

Aus der Tabelle der Kathodenpotentiale am Schluss der vorhergehenden Abhandlung geht hervor, dass Quecksilber, Blei und Kadmium die drei Metalle sind, welchen bei den für die Reduktion in Betracht kommenden Stromdichten das höchste Kathodenpotential zukommt. Der von Tafel vor einigen Jahren ausgesprochene Satz[1]), dass unter den von ihm benutzten Stromverhältnissen eine Reduktion des Kaffeïns überhaupt nur erreichbar ist, wenn die Überspannung an der Kathode einen bestimmten Wert erreicht hat, hat sich also vollkommen richtig erwiesen, und seine Gültigkeit erstreckt sich nunmehr auch auf die Succinimidreduktion.

Der scheinbaren Ausnahme von diesem Satze beim Zinn wurde schon in der Einleitung gedacht. An einer Zinnkathode wurde bei 0·04 A. qcm ein Potential in reiner Säure von 1·76 Volt beobachtet. Eine Bleikathode von derselben Überspannung reduziert unter den gleichen Stromverhältnissen eine 2 %ige Kaffeïnlösung noch mit 10—20 % Nutzeffekt. Am Zinn konnte ich eine Reduktion nicht mit Sicherheit nachweisen. Eine gewisse Erklärung hierfür gibt die am Schluss von Abschnitt II. 1. a. mitgeteilte Beobachtung, dass die Überspannung an

[1]) Diese Zeitschr. **34**, 197 (1900).

Zinn durch einen Zusatz von Kaffeïn auf einen Wert herabgedrückt wird, bei welchem auch am Blei keine sicher nachweisbare Reduktion mehr stattfindet. Die merkwürdige depolarisierende Wirkung des Kaffeïns am Zinn bleibt allerdings vorläufig rätselhaft.

B. Quantitative Verfolgung der Reduktion an Kathoden aus verschiedenem Metall.

Wie in der vorhergehenden Arbeit gezeigt worden ist, kommt dem Quecksilber und dem Blei fast genau das gleiche, dem Kadmium aber ein erheblich tieferes Potential in reiner Säure zu. Man konnte also erwarten, dass an Quecksilber und Blei die Reduktion ungefähr gleich rasch, am Kadmium aber langsamer verlaufe, als an jenen beiden. Der zweite Teil dieser Vorhersage hat sich bestätigt, nicht aber der erste.

An einer zylindrischen Kadmiumelektrode von 10 mm Durchmesser wurde im Reduktionsapparat B die Reduktion von Kaffeïn unter folgenden Bedingungen in Gang gesetzt: Kathodenflüssigkeit 50 ccm zweifachnormale Schwefelsäure, 1 g Kaffeïn enthaltend; Stromkonzentration 20 A. pro Liter; kathodische Stromdichte 0·125 A. pro qcm; Temperatur ca. 20°.

Die Reduktion begann mit einem Nutzeffekt von 35 %, der im Laufe von sechs Minuten auf 52 % anstieg (auf die Anfangskonzentration des Kaffeïns umgerechnet 56 %), um dann wieder langsam zu sinken. Die Reduktion an rauhen Bleielektroden beginnt unter denselben Versuchsbedingungen, wie aus den unten mitgeteilten Versuchen (Kap. III C.) hervorgeht, mit ungefähr 80 % Nutzeffekt.

An Quecksilber und Blei wurden neuerdings zwei Versuche unter übereinstimmenden Bedingungen im Horizontalapparat ausgeführt, bei welchen 1 g Kaffeïn in 50 ccm zweifachnormaler Schwefelsäure zur Verwendung kam, die Stromdichte 0·04 A. qcm, die Stromkonzentration 20 A. pro Liter, die Temperatur für den Quecksilberversuch ca. 15°, für den Bleiversuch ca. 18° betrug. In der folgenden Tabelle sind die anfangs (Zeit in Minuten) beobachteten Nutzeffekte N in Prozenten, sowie die zugehörigen Kathodenpotentiale ε in Volt zusammengestellt. Die letztern wurden für das Quecksilber mittels der in der vorhergehenden Arbeit (Kap. IV. C.) ermittelten Temperaturkoeffizienten auf 18° reduziert.

Am Quecksilber war die Reduktion bereits nach 100 Minuten praktisch zu Ende, am Blei erst nach 130 Minuten. Es verläuft also in doppeltnormaler Schwefelsäure bei gleicher Kaffeïnkonzentration am Quecksilber die Reduktion entschieden energischer als am Blei. Dieses Ergebnis stimmt vollkommen mit dem überein, was Tafel und Schmitz

Tabelle 5.

Zeit	Quecksilber		Blei	
	N	ε	N	ε
1	100	1·821	78	1·828
3	89	1·829	67	1·825
5	85	1·830	64	1·825
7	81	1·831	62	1·830

bei Vergleichung der Reduktionsgeschwindigkeiten von Kaffeïn an Quecksilber und Blei in 50%iger Schwefelsäure gefunden haben[1]). Sie beobachteten, dass unter gleichen Bedingungen (2·5 g Kaffeïn, 25 qcm Kathodenfläche, 50 ccm Kathodenflüssigkeit und 3 A. Stromstärke) die Reduktion am Quecksilber bedeutend energischer verläuft als am Blei, damals allerdings auf Grund der Casparischen Überspannungszahlen in dem Glauben, dass dieser Befund in Übereinstimmung mit der Stellung der beiden Metalle in der Überspannungsreihe stehe. In der vorhergehenden Arbeit wurde gezeigt, dass auch in 50%iger Schwefelsäure bei 0·12 A. qcm die Kathodenpotentiale an rauhem Blei und an Quecksilber gleich sind.

Die in der Tabelle 5 aufgenommenen Kathodenpotentiale sind in beiden Versuchen fast dieselben. Nach den im vorhergehenden Kapitel mitgeteilten Beziehungen wird hier folgende Überlegung (vgl. die Einleitung) Platz greifen: Am Quecksilber erzeugt der Strom 0·04 A. qcm durch Kaffeïnreduktion allein das Potential 1·821 Volt, an Blei der Strom $\frac{78 \times 0{\cdot}04}{100}$ A. qcm das Potential 1·828 Volt. Also würde dieses Potential bei der vollen Stromstärke 0·04 A. qcm noch höher sein als 1·828, d. h. also, die Überspannung des Bleies in Bezug auf die Kaffeïnreduktion würde höher sein als die des Quecksilbers, was auf eine katalytische Beschleunigung der Reduktion durch Quecksilber deutet.

Gerade entgegengesetzt sind, was das Blei und Quecksilber betrifft, die Verhältnisse beim Succinimid in hochprozentiger Schwefelsäure. Dies zeigt die Tabelle 6, welche die Resultate zweier Versuche wiedergibt, die mit Quecksilber einerseits und rauhem Blei anderseits im Horizontalapparat bei 18—20° mit 2·5 g Succinimid in 50 ccm 50%iger Schwefelsäure und mit einer Stromdichte von 0·12 A. qcm durchgeführt worden sind.

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **8**, 281 (1902).

Tabelle 6.

Zeit	Blei rauh		Quecksilber	
	N	ε	N	ε
1	16·3	1·829	15·9	1·920
5	21·6	1·896	15·8	1·920
10	25·3	1·917	15·8	1·921
15	28·6	1·922	15·4	1·922
20	29·7	1·928	15·4	1·922
30	29·4	1·936	14·7	1·922
40	27·7	1·941	13·9	1·922
60	24·1	1·953		
90	19·3	1·956		

Am Blei setzt die Reduktion mit einem Nutzeffekt von 16 % ein, und dieser steigt dann innerhalb 20—30 Minuten auf ca. 30 %. Am Quecksilber beginnt die Reduktion mit fast genau demselben Nutzeffekt, der aber dann nicht weiter ansteigt, sondern konstant bleibt, resp. ein wenig sinkt; die Reduktion am Quecksilber verläuft also im ganzen bedeutend langsamer als am Blei.

Es deutet dies darauf, dass Blei einen katalytisch beschleunigenden Einfluss auf die Succinimidreduktion ausübt, welcher dem Quecksilber fehlt. Damit im Einklang steht die Tatsache, dass die Succinimidreduktion an präparierten Elektroden rascher verläuft, als an glatten.

Bezüglich der in die Tabelle aufgenommenen Potentiale sei hervorgehoben, dass die Werte am Quecksilber von Beginn ab, die an Blei schon nach etwa 7 Minuten höher liegen, als der für beide Metalle in reiner 50 %iger Schwefelsäure unter gleichen Stromverhältnissen gefundene Potentialwert 1·90 Volt für 18°. Man erkennt daran wiederum die schon erwähnte Fähigkeit des Succinimids, die spezifische Überspannung des Bleies und Quecksilbers zu erhöhen. Ein Eingehen auf den genauern Verlauf der Potentialwerte der Tabelle 6 mag unterbleiben im Hinblick darauf, dass nur ein Versuch vorliegt, und die Verhältnisse sehr kompliziert sind.

C. Versuche an Blei in verschiedenen Polarisationszuständen.

Für die experimentelle Behandlung dieser Frage hat die in der vorhergehenden Abhandlung besprochene Erscheinung der Depression der Bleikathoden ein bequemes Hilfsmittel gegeben, weil sie gestattet, willkürlich einer und derselben Elektrode ein hohes oder tiefes Potential zu erteilen. Potentialmessung und Reduktion wurden bei diesen Versuchen in getrennten Apparaten aber mit der gleichen Elektrode vorgenommen. Zur Potentialmessung diente das „Substitutionsverfahren" (vgl. die vor-

hergehende Abhandlung Kap. II. B). Die Reduktionsversuche wurden im Vertikalapparat B mit 1 g Kaffeïn in 50 ccm doppeltnormaler Schwefelsäure, einer kathodischen Stromdichte von 0·125 A. qcm und einer Stromkonzentration von 20 A. pro Liter ausgeführt. Die Temperatur war ca. 15°.

Der Gang eines Versuchs gestaltete sich folgendermassen: In dem Potentialmessungsapparat wurde das Potential der Kathode in doppeltnormaler Schwefelsäure bei einer Stromdichte von gleichfalls 0·125 A. qcm gemessen und, wenn gewünscht, die Kathode durch langdauerndes Polarisieren in den Depressionszustand übergeführt. Inzwischen war der Reduktionsapparat vollkommen hergerichtet worden, die Kaffeïnlösung eingefüllt, so dass durch einfaches Herausnehmen der Kathode aus dem Platintiegel und Einsetzen in die Zelle der Strom sofort geschlossen wurde, und die Reduktion begann. Dadurch, dass der Gummistopfen der Reduktionszelle in der Mitte eine ca. 20 mm weite Bohrung hatte, in die luftdicht ein kleinerer Gummistopfen passte, der schon während der Potentialmessung am obern Teile der Kathode sass, wurde zugleich mit dem Einsetzen der Kathode in die Zelle diese gasdicht geschlossen. Nach einiger Übung gelang es auch, die Widerstände im äussern Stromkreise von vornherein so zu regulieren, dass die Elektrolyse sofort mit der richtigen Stromstärke einsetzte, so dass bereits $^1/_4$ Minute nach Beginn der Reduktion mit dem Auffangen des Wasserstoffs begonnen werden konnte. Die Reduktion wurde eine Zeitlang fortgesetzt, dann die Kathode aus der Zelle herausgenommen, mit Wasser, Alkohol und Äther abgespült und nun an ihr wiederum das Potential bestimmt.

Dabei hat sich ergeben, dass die Reduktion sofort mit dem maximalen Nutzeffekt einsetzte und in durchaus normaler Weise verlief, wenn die Kathode vor der Reduktion den normalen hohen Wert des Potentials (die normale hohe Überspannung) besass. Der Potentialwert der Kathode nach der Reduktion war dann fast derselbe wie vor der Reduktion.

So fand sich in einem Fall vor der Reduktion an einer rauhen Bleikathode der Potentialwert 2·00 Volt, die Stromausbeute 2 Minuten nach Beginn der Reduktion $N = 85\,^0/_0$, und nachdem eine Stunde lang reduziert worden war, besass die Kathode ein Potential von 2·02 Volt.

War umgekehrt das Potential der Kathode ein tiefes (Depressionszustand), so blieb die Reduktion im ersten Moment aus, und wenn sie sich nicht erholte, so zeigte die Kathode auch nach längerer Elektrolyse in der Kaffeïnlösung fast den alten tiefen Wert. So fanden wir an einer präparierten Kathode das Potential von vornherein 1·41 Volt, den

Nutzeffekt der Reduktion 0 und das Potential nach der Elektrolyse in Kaffeïnlösung 1·44 Volt.

Dieser letztgenannte Fall lässt sich jedoch sehr selten verwirklichen, nämlich nur dann, wenn die Kathode den Depressionszustand besonders hartnäckig beibehält. In der vorhergehenden Abhandlung wurde gezeigt, dass eine im Depressionszustand befindliche Kathode wieder in den normalen Zustand mit hohem Potential übergeht, wenn sie unter Anwendung einer Zelle zur Trennung von Anoden- und Kathodenraum polarisiert wird. Letzteres ist nun auch der Fall, wenn man die deprimierte Kathode in den Reduktionsapparat bringt, und es lässt sich deshalb erwarten, dass während der Reduktion die deprimierte Kathode in den normalen Zustand übergeht. Diesen dritten Fall zeigt in anschaulicher Weise folgende Kurve, in der der Nutzeffekt der Reduktion als Ordinate, die Zeit in Minuten als Abszisse aufgetragen ist.

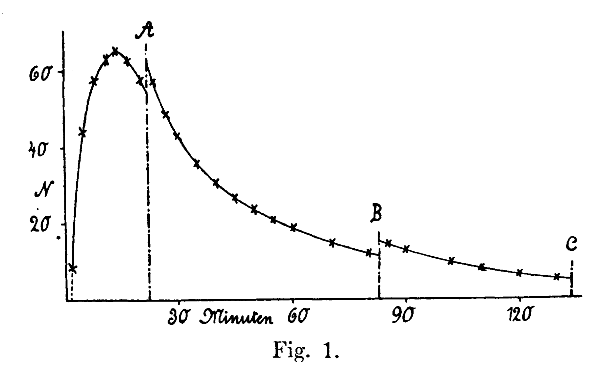


Fig. 1.

Eine präparierte Kathode besass vor der Reduktion das Potential 1·44 Volt (also ungefähr dasselbe, wie im vorigen Beispiel). Der nach zwei Minuten bestimmte Nutzeffekt der Reduktion war 8 °/₀ (der wirklich „anfängliche" Nutzeffekt ist jedenfalls, wie aus Kurve hervorgeht, gleich Null). Der Nutzeffekt steigt aber sehr rasch an und besitzt nach 14 Minuten den Wert 66 °/₀, oder umgerechnet auf die Anfangskonzentration des Kaffeïns 80 °/₀, um dann in normaler Weise zu fallen. Im Zeitpunkt *A* (22 Minuten) wurde die Reduktion unterbrochen und das Potential der Kathode gemessen, es zeigte sich zu 1·91 Volt, also dem normalen Werte für schwammige Bleielektroden. Nunmehr wurde die Kathode wiederum in den Reduktionsapparat eingesetzt, und jetzt begann auch die Reduktion sofort mit dem maximalen Nutzeffekt von 57 °/₀, oder, umgerechnet auf die Anfangskonzentration des Kaffeïns, 87 °/₀, um dann normal weiterzugehen. Im Punkte *B* (83 Minuten) wurde die Reduktion abermals unterbrochen und wiederum das Kathodenpotential

gemessen. Es war konstant geblieben und hatte den Wert von 1·92 Volt. Nochmals wurde die Reduktion aufgenommen, welche mit dem Nutzeffekt von 14 % einsetzte (die Umrechnung auf die Anfangskonzentration des Kaffeïns ist nunmehr schon sehr ungenau, sie ergibt $N = 61\,\%$). Endlich wurde im Punkte C (130 Minuten), das Kathodenpotential nochmals gemessen; es zeigte wiederum den Wert 1·92 Volt.

In den folgenden zwei Tabellen sind alle Versuche zusammengestellt, die wir dermassen ausgeführt haben. ε_1 bedeutet das Kathodenpotential in reiner Säure vor der Reduktion, $N_{3/4}$ den nach $^3/_4$ Minuten, N_2 den nach zwei Minuten beobachteten Nutzeffekt, N den maximalen Nutzeffekt (umgerechnet auf die Anfangskonzentration des Kaffeïns unter der Annahme der Proportionalität zwischen Nutzeffekt und Kaffeïnkonzentration). t ist die Zeit, nach welcher dies Maximum erreicht wurde ($t = 0$ bedeutet, dass die Reduktion sofort mit dem maximalen Nutzeffekt einsetzte), ε_2 ist das nach Erreichung des maximalen Nutzeffektes gemessene Potential.

ε_1	$N_{3/4}$	N_2	N	t	ε_2
		Tabelle 7. Rauhes Blei.			
1·52	0 [1]	16	98	14	2·04
1·62	17·8	17	71	30	1·99
1·99	84	80	84	0	—
2·00	—	81	85	0	—
2·01	—	85	89	0	2·02
		Tabelle 8. Präpariertes Blei.			
1·38	0	1	73	15	—
1·38	0	10	84	9	—
1·41	0	0	0	—	1·44
1·44	0	8	80	14	1·91
1·41	—	23	—	—	—
1·44	—	44	72	11	—
1·67	—	45	—	—	—
1·71	50	52·5	63	5	—
1·91	—	87	87	0	1·92

Zu dieser Tabelle sind einige Bemerkungen nötig: Die Geschwindigkeit, mit der eine im Depressionszustand befindliche Kathode beim Reduzieren in den normalen Zustand übergeht, hängt nicht nur davon ab, wie hoch ihr Potential im Depressionszustande war, sondern dafür sind noch andere Faktoren, ziemlich verwickelter Natur, massgebend. Deshalb ist es vorgekommen, wie man in den Tabellen sieht, dass von zwei

[1]) Aus der Kurve extrapoliert.

Kathoden mit gleichem Depressionspotential die eine nach zwei Minuten erst mit 1%, die andere zu dieser Zeit schon mit 10% Nutzeffekt reduziert. Das wesentliche Moment liegt in diesen Fällen darin, dass bei ihnen allen im ersten Moment der Nutzeffekt gleich 0 ist, die Zahlen für die zweite Minute sind nur mit angeführt, um den Vergleich mit den folgenden Kathoden, bei denen für $^3/_4$ Minuten noch keine Messungen vorlagen, zu gestatten.

Aus dem gleichen Grund darf man aus den Zahlen natürlich auch nicht mathematische Beziehungen zwischen Kathodenpotential und Nutzeffekt ableiten wollen.

Aber man kann doch aus der Tabelle erkennen, dass der anfängliche Nutzeffekt der Reduktion bei Kathoden mit tiefem Potential Null ist und erst bei einem Potentiale von ca. 1·6 Volt (am rauhen Blei) erkennbar und allmählich immer höher ist, je höher das Potential der Kathode vor der Reduktion war, und dass es nur dann mit dem maximalen Nutzeffekt zusammenfällt, wenn der Wert des Kathodenpotentials in reiner Säure eine gewisse obere Grenze überschritten hat.

Ferner erhellt aus der Tabelle, dass eine deprimierte Kathode, welche durch die Reduktion selbst in den normalen Polarisationszustand gebracht wurde, gerade so wirkt, wie eine von Anfang an normale Kathode, denn die Zahlen für den maximalen Nutzeffekt stimmen alle annähernd überein. Auffallend ist der sehr hohe maximale Nutzeffekt bei dem ersten Versuch, allein die nach der Reduktion vorgenommene Potentialmessung gibt sehr gut Rechenschaft davon, denn sie zeigt auch ein ausnahmsweise hohes Potential an.

Die bisherigen Versuche waren alle mit Kaffeïn ausgeführt. Zu den folgenden, in gleicher Weise ausgeführten, diente Succinimid, und zwar 2·5 g in 50 ccm 50%iger Schwefelsäure gelöst. Die Stromdichte bei der Reduktion betrug 0·15 A. qcm, die Stromkonzentration 24 A. pro Liter, die Stromdichte bei der Potentialmessung war versehentlich 0·125 A. qcm, was aber in diesem Fall vollkommen belanglos ist. Die Temperatur war bei der Potentialmessung und der Reduktion zwischen 10 und 12°. Der anfängliche Nutzeffekt N wurde eine Minute nach Beginn der Elektrolyse festgestellt.

Die hohen Potentialwerte der Kathode wurden durch sorgfältiges Abreiben mit Sand und Wasser, die tiefen durch Polarisieren der Kathode im Platintiegel bis zum Eintritt der Depression erreicht.

Die Elektrolyse wurde bei dem ersten Versuche zwei Stunden und beim zweiten 13 Minuten lang fortgesetzt, ohne dass Reduktion eintrat. Ein solcher Fall ist bei den Versuchen mit Kaffeïn nur einmal beob-

achtet worden. Dieser Unterschied ist zweifellos darauf zurückzuführen, dass in 50%iger Schwefelsäure die Erholung der Kathode aus dem Depressionszustande erschwert ist.

Tabelle 9.

ε_1	N	ε_2
1·41	0	1·39
1·50	0	1·47
1·93	17·7	1·98
1·95	21·6	2·01

Auch diese Versuche mit Succinimid ergaben also dasselbe Resultat, wie die mit Kaffeïn.

Auffallend ist an der Tabelle 9, dass bei den beiden letzten Versuchen nach der Reduktion das Potential um ca. 0·05 Volt höher ist als vorher. Man erkennt daran wiederum die schon mehrfach erwähnte Wirksamkeit des Succinimids, die Überspannung der Bleikathode zu erhöhen.

IV. Einwirkung von Fremdmetallen auf Reduktionswirkung und Kathodenpotential.

Statt durch Erzeugung der Depression, wie im vorigen Kapitel, kann man einer Bleikathode eine abnorm niedere Überspannung auch dadurch aufzwingen, dass man entweder dem Blei von vornherein Fremdmetalle beimischt, oder aber dadurch, dass man solche elektrolytisch in dünner Schicht auf der Elektrode niederschlägt. Von beiden Methoden haben wir Gebrauch gemacht.

1. Versuche mit Bleilegierungen.

Es seien hier zwei Zahlenreihen angeführt, welche an Kathoden aus Bleilegierungen gefunden wurden, von denen eine neben 95% Blei 5% Zinn, die andere neben 95% Blei 5% Antimon enthielt. Beide besassen die übliche zylindrische Form und wurden vor der Verwendung jedesmal in der gewöhnlichen Art mit Seesand abgerieben. Die Versuchsanordnung und die Versuchsbedingungen waren genau dieselben, wie bei den im vorhergehenden Kapitel beschriebenen Kaffeïnversuchen. ε_1 bedeutet hier wieder die vor der Reduktion gemessenen Potentialwerte der Kathode in reiner Säure, welche bei solchen Legierungen von Fall zu Fall sehr stark differieren, N_2 den nach zwei Minuten beobachteten Nutzeffekt der Reduktion in Prozenten.

Auch hierbei wurde also der anfängliche Nutzeffekt desto höher gefunden, je höher das Kathodenpotential in reiner Säure war. Es läge

nahe, auf diese Weise die Grenze der Reduktionsfähigkeit genauer zu bestimmen. Das scheitert aber daran, dass sich bei solchen Legierungen das Potential auch während der Elektrolyse ausserordentlich rasch ändert. Dies gilt ganz besonders für die Blei-Antimonlegierung; so ist anzunehmen, dass hier sich die Zahlen der Tabelle für Potential und Nutzeffekt nur mehr sehr angenähert entsprechen. Wir haben daher solche Versuche nicht weiter verfolgt.

Tabelle 10.

Blei—Zinn		Blei—Antimon	
ε_1	N_2	ε_1	N_2
1·670	0	1·45	0
1·674	1	1·51	0
1·68	2·4	1·53	0
1·83	4·8	1·55	11
1·85	5·9	1·95	71

2. Versuche mit elektrolytisch niedergeschlagenen Metallen.

Dass kleine Mengen von Fremdmetallsalzen bei der elektrolytischen Reduktion des Kaffeïns an Bleikathoden störend wirken, und dass damit ein Abfall der Klemmenspannung des Elektrolyseurs zusammenfällt, hat schon der eine von uns vor vier Jahren mitgeteilt und zum Ausgangspunkt seiner Anschauung über den Zusammenhang zwischen elektrolytischer Reduktion schwer reduzierbarer Substanzen und Überspannung gemacht. Wir haben nun diese Erscheinung nach Möglichkeit quantitativ verfolgt.

Die Versuchsanordnung war meist so, dass zunächst eine Reduktion von Kaffeïn an rauher Bleikathode in Gang gesetzt und dann eine abgemessene Menge eines Metallsalzes in wässeriger Lösung zugesetzt wurde. Nur in einem Falle (Kurve b_1 der Fig. 2) wurde das Kupfersulfat der Kaffeïnlösung von vornherein zugesetzt. Nach dem Metallzusatz änderten sich Nutzeffekt der Reduktion wie Kathodenpotential sehr rasch, und beide wurden so oft als möglich hintereinander bestimmt. Die Menge des Fremdmetallzusatzes wurde möglichst so bemessen, dass die Reduktion innerhalb kurzer Zeit (etwa 20 Minuten) auf einen kleinen Betrag heruntergedrückt wurde. Dann konnte bei den gewählten Versuchsbedingungen die Menge des während dieser Zeit reduzierten Kaffeïns gegenüber dem noch vorhandenen Kaffeïn vernachlässigt und somit die Kaffeïnkonzentration konstant angenommen werden. Selbstverständlich musste aber die bis zum Eintragen des Fremdmetalles reduzierte Menge des Kaffeïns aus der Reaktionsver-

laufskurve berechnet werden[1]). Die von da ab beobachteten Nutzeffekte wurden unter Annahme einfacher Proportionalität zwischen Nutzeffekt und Kaffeïnkonzentration auf die ursprüngliche Menge des Kaffeïns umgerechnet. Bei Versuchen, in welchen der Abfall der Reduktionswirkung zu langsam erfolgte, wurde auch der während derselben eintretende Kaffeïnverlust in Betracht gezogen.

Die der Tabelle 11 und der Fig. 2 zugrunde liegenden Versuche wurden im horizontalen Reduktionsapparat an rauhen Bleielektroden mit 2 g Kaffeïn in 50 ccm 2-norm. Schwefelsäure bei einer Stromdichte von 0·04 A. qcm und einer Stromkonzentration von 20 A. pro Liter, bei 15 bis 16° durchgeführt. Nach Zusatz des Fremdmetalls änderte sich die Stromstärke sehr rasch und musste durch Regulierung des äussern Widerstandes konstant gehalten werden. Übrigens haben wir bei diesen Versuchen einen sehr grossen äussern Widerstand verwendet. In der Fig. 2 sind die Nutzeffekte als Ordinaten, die gleichzeitig herrschenden Kathodenpotentiale auf der Abszissenachse aufgetragen.

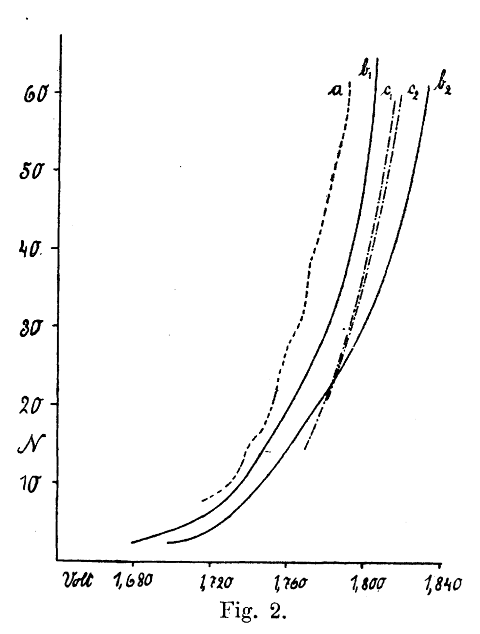


Fig. 2.

Die Salzzusätze waren folgende: a 0·62 mg Silber in Form von Silbersulfat, b_1 0·62 mg, b_2 0·42 mg Kupfer als Kupfersulfat, c_1 0·0075 mg und c_2 0·04[2]) mg Platin als Platinchlorid.

Dass diese Kurven alle recht nahe zusammenfallen, deutet darauf hin, dass der Abfall der Reduktionswirkung durch den Fremdmetallzusatz tatsächlich, wie früher angenommen, in erster Linie einer beschleunigenden Wirkung der Fremdmetalle auf die Wasserstoffentwicklung zuzuschreiben, und die direkte Wirkung der betreffenden Me-

[1]) Vgl. Zeitschr. f. Elektrochemie 8, 283 (1902).

[2]) Dass mit diesen grossen Mengen Platin der Abfall der Reduktionswirkung noch zeitlich verfolgt werden konnte, muss nach den früher mitgeteilten Befunden auffallend erscheinen. Es mag aber daran liegen, dass eine zwei Jahre lang gestandene, sehr verdünnte Platinchloridlösung Verwendung fand.

talle auf die Kaffeïnreduktion eine untergeordnete sei. Im übrigen sei darauf hingewiesen, dass die bei solchen Versuchen gefundenen Zahlen doch nur recht angenähert richtig sein können, da die Beobachtungen infolge der raschen Änderungen aller Faktoren mit besondern Schwierigkeiten verknüpft sind.

Immerhin lässt sich aus unsern Versuchsdaten erkennen, dass auch in diesem Falle das während der Reduktion herrschende Potential und der Nutzeffekt der Reduktion im gleichen Moment durch eine logarithmische Beziehung verknüpft sind.

In der Tabelle 11 sind für solche Nutzeffekte N, welche im fortlaufenden Verhältniss 1:1·5 stehen, die teils direkt gemessenen, teils interpolierten Kathodenpotentiale ε für die einzelnen Versuche und unter Δ die Differenzen je zweier aufeinanderfolgender ε-Werte in Millivolt aufgenommen.

Tabelle 11.

N	Versuch a		b_1		b_2		c_1		c_2		d	
	ε	Δ	ε	Δ	ε	Δ	ε	Δ	ε	Δ	ε	Δ
4	—		1·720		1·700		—		—		1·696	
		—		10		18		—		—		24
6	—		1·730		1·718		—		—		1·720	
		—		13		16		—		—		24
9	1·726		1·743		1·734		—		—		1·744	
		12		15		12		—		—		30
$13^1/_2$	1·738		1·758		1·746		—		—		1·774	
		15		17		14		—		—		28
$20^1/_4$	1·753		1·775		1·760		1·778		1·780		1·802	
		12		25		21		13		12		23
$30^3/_8$	1·765		1·800		1·781		1·791		1·792		1·825	
		14		20		17		14		16		11
$45^9/_{16}$	1·779		1·820		1·798		1·805		1·808		1·836	

Der Versuch d der Tabelle ist in ganz derselben Weise, wie die übrigen, aber statt mit 2 g Kaffeïn nur mit 1 g ausgeführt.

Eine wenigstens angenäherte Konstanz der Δ-Werte lässt sich nicht verkennen. Wir haben unter Zugrundelegung der Formel:

$$\varepsilon = a_1 + b_1 \log N,$$

für jeden Versuch aus den ersten und letzten Zahlen der Tabelle die Konstante b berechnet und finden folgende Zahlen:

Versuch	b_1	Versuch	b_1
a	0·076	c_1	0·095
b_1	0·077	c_2	0·093
b_2	0·076	d	0·134

Die Versuche mit Platinzusatz, die im Anfang recht regelmässig verlaufen, konnten nicht weiter fortgeführt werden, als es aus der Figur zu ersehen ist, da innerhalb der nächsten Minute das Potential in dem einen Falle auf 1·340 Volt, im andern Falle auf 1·452 Volt fast sprung-



artig sank. Die dann vorgenommene Messung des Nutzeffektes ergab, wie zu erwarten, das Resultat, dass keine Spur einer Reduktion mehr stattfand.

Auch die andern Kurven sind nicht bis zu ihrem untern Ende fortgesetzt, weil dann die Versuchsfehler im Verhältnis zu den geringen Werten des Nutzeffektes zu gross werden und den weitern Verlauf der Versuche allzu ungenau machen.

Ein gänzliches Aufhören der Reduktion bei einem bestimmten Potentiale lässt sich ja nach der Form der Kurven überhaupt nicht erwarten. Praktisch aber wird die Reduktion schon bei noch recht hohen Kathodenpotentialen bedeutungslos. Bei drei Versuchen mit Kupfersulfatzugabe wurde bei 1·65 Volt aus der Reduktionszelle nur 0·1 ccm Wasserstoff pro Minute weniger entwickelt, als aus dem Voltameter (Stromstärke 1 A.); und bei 1·55 Volt konnte bei einem dieser Versuche (die andern wurden nicht fortgesetzt) überhaupt kein Unterschied der Wasserstoffvolumina mehr erkannt werden. Bei einem vierten Versuche mit Kupferzusatz konnte bereits bei 1·70 Volt keine Differenz der Wasserstoffvolumina aus Zelle und Voltameter mehr beobachtet werden.

Ein anschauliches Bild der Abhängigkeit des Nutzeffektes vom jeweiligen Kathodenpotential gibt noch folgender Versuch, welcher unter denselben Versuchsbedingungen wie Versuch *d* mit 0·31 mg Kupfer ausgeführt wurde. Die Zeiten der Ablesungen sind in Minuten von der Zugabe des Kupfers ab angegeben. Hier erholte sich die Reaktion, nachdem sie ein Minimum erreicht hatte, wieder langsam, und während des ganzen Verlaufes konnte Nutzeffekt und Kathodenpotential beobachtet werden.

Zeit	ε	N
1	1·835	45·0
$2^1/_2$	1·798	18·8
$4^1/_2$	1·745	10·0
$6^1/_2$	1·725	6·3
$8^1/_2$	1·705	4·4
13	1·690	3·7
23	1·675	3·7
60	1·700	3·7
70	1·722	3·7
73	1·726	5·0
81	1·740	6·3
85	1·750	7·5
96	1·766	10·0
118	1·791	15·0
135	1·806	20·0

Keine der in diesem und dem vorhergehenden Kapitel (III und IV) beschriebenen Versuchsreihen würde für sich allein einen sichern Schluss auf die Überspannungsgrenze gestatten, oberhalb welcher unter den gewählten allgemeinen Bedingungen eine Reduktion von Kaffeïn möglich ist. Aber aus ihrer Gesamtheit glauben wir den Schluss ziehen zu dürfen, dass diese Grenze über einem Potential von 1,6 und unter einem solchen von 1·7 Volt in 2-norm. Schwefelsäure bei 0·04 bis 0·125 A. qcm Stromdichte liege.

IV. Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit von Bleikathoden auf die Reduktionswirkung.

1. Versuche im Vertikalapparat.

Im Vertikalapparat *B* wurden 1 g Kaffeïn in 50 ccm 2-norm. Schwefelsäure bei 0·125 A. qcm Stromdichte und 20 A. pro Liter Stromkonzentration bei 15° an rauhen, präparierten und polierten Elektroden reduziert. Das Polieren wurde nach der in der vorhergehenden Abhandlung (Kapitel III) geschilderten Weise vorgenommen. Die folgende Zusammenstellung gibt die zwei Minuten nach Beginn der Reduktion gemessene Stromausbeute·*N* in Prozenten:

	N
Poliert	88
Rauh	81
	85
Präpariert	74

Bei dem Versuch mit präparierter Kathode stieg der Nutzeffekt in weitern zwei Minuten auf 79%, um dann normal zu sinken. Diese Versuche sind insofern nicht ganz einwandfrei, als bei dem hohen Nutzeffekt nur ganz wenig Wasserstoff gasförmig entweicht, und deshalb die Kathodenflüssigkeit vielleicht nicht genug gerührt wurde. Die Versuche wurden deshalb in etwas anderer Form wiederholt:

2. Versuche im Horizontalapparat.

Versuche im Horizontalapparat haben wir nur an polierten und präparierten Kathoden ausgeführt. Bei Verwendung von präparierten Elektroden wurde die Elektrolyse zunächst mit reiner Schwefelsäure zehn Minuten in Gang erhalten, so dass das Bleisuperoxyd vollständig reduziert war. Dann wurde die Kathodensäure ausgesaugt und dafür rasch Kaffeïnlösung eingefüllt. Durch die Verwendung von 40%iger Schwefelsäure (50 ccm auf 1·25 g Kaffeïn) gelang es bei einer kathodischen Stromdichte von 0·05 A. qcm und einer Stromkonzentration von

25 A. pro Liter die anfängliche Stromausbeute so tief zu halten, dass von Beginn ab, wenigstens für die präparierten Elektroden, die einfache Proportionalität[1]) zwischen Kaffeïnkonzentration und Nutzeffekt Platz griff. Die Temperatur im Kathodenraum lag zwischen 17 und 19°.

Nicht ganz so gleichmässig verliefen die Reduktionen an den polierten Elektroden, der Quotient $\frac{\text{Nutzeffekt}}{\text{Kaffeïnkonzentration}}$ steigt hier während der ersten Zeit etwas an, um erst nach 15 bis 20 Minuten konstant zu werden, dann aber ist die Konstanz auch eine ganz befriedigende.

Die Tabelle 12 enthält die Resultate zweier derartiger Versuche. Die erste Reihe enthält die Beobachtungszeit in Minuten, H bedeutet den bis dahin verbrauchten Wasserstoff in ccm, umgerechnet auf 10 g Kaffeïn, C die sich daraus berechnende Kaffeïnkonzentration in dem betreffenden Zeitpunkt, N den jeweiligen Nutzeffekt, K den Wert des Quotienten $\frac{\text{Nutzeffekt}}{\text{Kaffeïnkonzentration}}$.

Tabelle 12.

Blei präpariert					Blei poliert				
Zeit	H	C	N	K	Zeit	H	C	N	K
1	32	9·88	45·4	4·60	1	33	9·87	44·4	4·50
5	159	9·40	42·7	4·54	5	156	9·41	41·4	4·40
10	306	8·85	40·0	4·52	10	306	8·85	40·7	4·60
15	444	8·33	37·8	4·54	15	453	8·30	39·4	4·75
20	578	7·85	35·6	4·54	20	594	7·77	37·9	4·88
25	701	7·37	33·3	4·52	25	729	7·18	35·9	5·00
30	818	6·76	31·6	4·57	30	854	6·80	33·3	4·90
40	1030	6·14	28·5	4·64	40	1083	5·94	29·3	4·93
50	1220	5·43	25·4	4·68	50	1282	5·19	25·6	4·93
60	1390	4·79	22·3	4·65	60	1458	4·54	22·6	4·98
70	1540	4·23	20·1	4·74	70	1614	3·95	20·0	5·06
80	1673	3·73	17·1	4·58	80	1751	3·44	17·6	5·12
90	1789	3·30	15·0	4·54	90	1871	2·99	15·0	5·02
105	1934	2·76	12·4	4·50	100	1973	2·61	13·0	4·98
120	2056	2·30	10·3	4·48	110	2060	2·28	11·0	4·82
135	2159	1·92	8·8	4·59	120	2133	2·01	9·0	4·48
150	2245	1·59	7·2	4·52	150	2290	1·42	7·0	4·92
165	2316	1·33	5·7	4·29	180	2402	1·00	5·2	5·18
180	2372	1·12	4·6	4·10	205	2474	0·73	3·5	4·77
260	2544	0·48	2·6	5·43	225	2518	0·57	2·5	4·40
300	2600	0·27	1·5	5·57	240	2542	0·48	2·0	4·18
360	2652	0·075	1·0	13·4	275	2587	0·32	1·5	4·83
400	2672	0	0	—	315	2627	0·16	1·5	9·32

Bis zu 150 Minuten ist in beiden Versuchen die Konstanz von K eine befriedigende, dann wird sie aber weniger gut; dies rührt daher, dass in diesem Zeitpunkte schon ca. 85% des Kaffeïns reduziert sind;

[1]) Vgl. Zeitschr. f. Elektrochemie **8**, 284 (1902).

die Reduktionsgeschwindigkeit ist dann schon eine recht geringe, und die Versuchsfehler kommen immer stärker zur Geltung.

Die Tabelle zeigt deutlich, dass, wenn auch nicht ganz von Beginn ab, so doch wenigstens im weitern Verlaufe die Reduktion am polierten Blei etwas besser verläuft als am präparierten. Wenn man für beide Versuche zwischen der 15. und 150. Minute das Mittel der K-Werte nimmt, so findet man für präpariert 4·58, für poliert 4·92. Dass der hiervon abweichende Beginn der Tabelle 12. nicht auf einem zufälligen Fehler beruht, beweist die folgende Zusammenstellung der in je sechs Versuchen eine Minute nach Beginn beobachteten Nutzeffekte N_1:

Tabelle 13.

Präpariert		Poliert	
N_1	N_{20}	N_1	N_{20}
46·1	35·3	49·0	38·4
47·9	37·7	44·4	37·9
45·4	35·6	44·3	37·0
45·0	36·6	43·7	34·8
44·2	34·5	43·4	37·6
43·9	34·6	43·0	37·5
Mittel 45·4	35·7	44·7	37·2

Wir glauben, dass die Erklärung für dieses Verhalten in den im folgenden Abschnitt mitgeteilten Beobachtungen liegt, und dass also ganz minimale metallische Verunreinigungen im Kathodenraum zu Beginn der Elektrolyse an sorgfältig polierten Elektroden eine den Nutzeffekt herabsetzende Wirkung ausübt, welche an präparierten wegfällt oder verschwindend klein wird.

Dass auch das Überholen der Reduktion an polierten Kathoden über die an präparierten eine allgemeine Erscheinung ist, zeigen die Werte für N_{20} der Tabelle 13., welche die nach 20 Minuten beobachteten Nutzeffekte vorstellen.

Aus diesen Versuchen ergibt sich mit Sicherheit, dass die mechanische Oberflächenbeschaffenheit einer Bleikathode auf den quantitativen Verlauf der Reduktion von Kaffeïn nur einen äusserst geringen Einfluss ausübt, und zwar in dem Sinne, dass die Reduktion desto rascher verläuft, je glatter die Kathode ist.

3. Vorzug der Präparierung für präparative Zwecke.

Es trat also die Frage in den Vordergrund, warum bei den frühern Untersuchungen des einen von uns polierte und rauhe Bleielektroden so starke Unregelmässigkeiten im Reduktionsverlauf ergeben haben, und

warum sich präparierte Elektroden für präparative Zwecke als besonders geeignet erwiesen haben. Einen Fingerzeig für die Beantwortung dieser Frage haben schon die frühern Versuche selbst gegeben. Es wurde schon damals darauf hingewiesen, wie schädlich Spuren von Fremdmetallen auf die Kaffeïnreduktion wirken, und es wurde auch gezeigt, dass diese störende Wirkung unter Umständen, z. B. bei Zusatz geringer Mengen eines Kupfersalzes, nur eine vorübergehende ist, dass in solchen Fällen die Reduktion, nachdem sie zeitweilig sehr verlangsamt wurde, sich allmählich mehr oder weniger vollkommen wieder erholte[1]). Es war nun möglich, dass bei den frühern Versuchen, bei denen weder das Kaffeïn, noch die Schwefelsäure besonders gereinigt worden waren, manchmal von vornherein minimale Mengen von Metallen im Kathodenraum zugegen waren, welche zu Beginn der Elektrolyse sich auf der Kathode niederschlagen, aber in dem voluminösen Bleischwamm verteilt die Reduktion wenig störten, während sie auf der polierten Elektrodenfläche niedergeschlagen genügten, Störungen hervorzurufen.

Um diese Erklärung auf ihre Richtigkeit zu prüfen, wurden vergleichende Versuche ausgeführt, und zwar unter denselben Versuchsbedingungen wie die im Abschnitt IV, 2 aufgeführten Reduktionen. Die Elektrolyse wurde zunächst 30 Minuten lang in normaler Weise in Gang gehalten, dann wurden kleine abgemessene Mengen einer Metallsalzlösung in den Kathodenraum eingetragen und der Reduktionsverlauf weiter verfolgt:

In der mehrfach beschriebenen Weise wurde aus der Reaktionsverlaufskurve für jeden Moment die Konzentration des Kaffeïns und daraus der Quotient $K = \frac{\text{Nutzeffekt}}{\text{Kaffeïnkonzentration}}$ berechnet, welcher für reine Bleikathoden unter den eingehaltenen Bedingungen konstant ist, also als Mass für die Reduktionsenergie der Kathode in jedem Moment angesehen werden kann.

In den Figuren 3 und 4 sind diese Quotienten als Ordinaten und die Zeiten vom Versuchsbeginn ab als Abszissen aufgetragen. Die Kurven geben somit ein anschauliches Bild der zeitlichen Änderung der Reduktionsenergie der Kathoden.

Fig. 3 gibt die Resultate zweier Versuche, bei welchen die Reduktion durch 2 mg Kupfer pro qdm Kathodenfläche (als Kupfersulfatlösung) gestört wurde.

[1]) Diese Zeitschr. **34,** 221 (1900).

Der Unterschied zwischen beiden Versuchen tritt deutlich hervor. Während bei beiden auf den Kupfersulfatzusatz hin die Reduktionswirkung zunächst stark sinkt, erholt sie sich am schwammigen Blei wieder fast genau zur ursprünglichen Höhe, während sie an der polierten Kathode ganz auf Null sinkt und sich innerhalb der Beobachtungszeit auch nicht wieder erhebt.

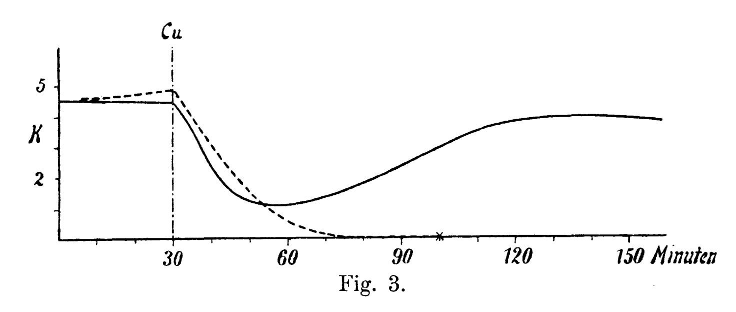


Fig. 3.

Diese Versuche bilden also eine vollkommene Bestätigung der oben aufgestellten Hypothese; sie zeigen, worin die eigentliche Bedeutung des Präparierens der Kathoden für präparative Zwecke auch in solchen Fällen liegt, bei denen die Reduktion an glatten Elektroden ebenso rasch verläuft, als an präparierten. Man wird auch künftighin gut tun, für praktische Zwecke die Kathoden stets zu präparieren, denn nicht immer ist es möglich, die Ausgangsmaterialien so sorgfältig zu reinigen, wie es bei den vorliegenden Versuchen der Fall war, und dann bietet die Bleischwammschicht einen gewissen, wenn auch begrenzten Schutz gegen metallische Verunreinigungen.

So stark, wie bei den eben beschriebenen zwei Versuchen tritt übrigens der Unterschied der beiden Kathoden gegenüber Kupfer nicht immer hervor. Bei zwei ähnlichen Versuchen mit kleiner Kupfermenge erholte sich zwar die Reduktion am präparierten Blei noch rascher als beim vorigen Versuche, aber auch an der polierten Kathode sank die Reduktion nicht ganz auf Null herab, sondern erholte sich wieder, wenn auch langsamer als an der präparierten Elektrode.

Eine durch Platin zum Stillstand gebrachte Reduktion erholt sich übrigens — wie auch schon früher hervorgehoben wurde — auch an einer präparierten Kathode nicht; in diesem Falle besteht also zwischen den präparierten und polierten Elektroden kein Unterschied.

Dem Arsen gegenüber endlich verhalten sich die beiden Elektrodenarten geradezu umgekehrt wie gegen Kupfer. Dies zeigt die Fig. 4, welche in derselben Anordnung wie die Fig. 3 die Resultate zweier den vorhergehenden, ganz analog inszenierter Versuche wiedergibt, bei welchen



die Reduktion durch Zusatz von 2·3 mg Arsen pro qdm Kathodenfläche (als wässerige arsenige Säure) gestört wurde.

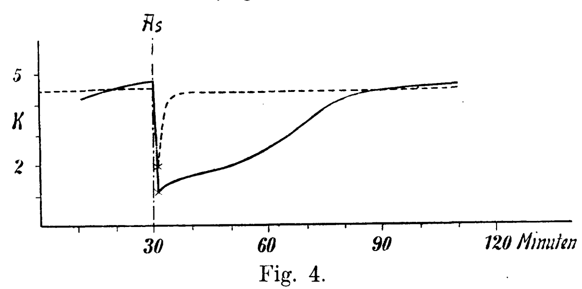


Fig. 4.

Eine Erklärung für dieses Verhalten ist unschwer zu geben. Das Arsen wird ohne Zweifel im Fortgang der Elektrolyse dadurch unschädlich gemacht, dass es zu Arsenwasserstoff reduziert wird, und diese Reduktion mag rascher vor sich gehen, wenn das Arsen auf der glatten Elektrode frei liegt, als wenn es von dem Bleischwamm der präparierten Elektrode aufgenommen worden ist. Gegen das Arsen bieten also das Präparieren der Kathode keinen Schutz, doch sind die kleinsten Mengen Arsen, die störend wirken können, bereits so gross, dass sie auch bei präparativen Arbeiten leicht vermieden werden können.

Zusammenfassung[1]).

1. Die elektrolytische Reduktion von Kaffeïn und Succinimid in schwefelsaurer Lösung ist nur an Kadmium, Blei und Quecksilber durchführbar.

2. Sie ist auch an Blei nicht durchführbar, wenn sein Kathodenpotential in reiner Säure nach unten eine Grenze überschreitet, welche zwischen 1·6 und 1·7 Volt liegt.

3. Kaffeïn wird an Quecksilber rascher reduziert als an Blei, umgekehrt Succinimid an Blei rascher, als an Quecksilber, trotzdem die Kathodenpotentiale in reiner Säure für beide Metalle gleich sind.

4. Die Oberflächenbeschaffenheit des Bleies hat auf die Reduktionswirkung nur einen ganz untergeordneten Einfluss. Dem widersprechende Versuchsresultate sind sehr wahrscheinlich auf minimale Verunreinigungen des Elektrolyten zurückzuführen, gegen welche polierte Bleikathoden weit empfindlicher sind, als präparierte.

[1]) Bei der Zusammenfassung der Resultate der mehrfach zitierten Abhandlung über den Verlauf der elektrolytischen Reduktion schwer reduzierbarer Substanzen in schwefelsaurer Lösung (Diese Zeitschr. **34**, 227. 1900) ist ein Fehler unterlaufen, der hier seine Korrektur finden möge. In dem Absatz 7 soll dort stehen „annähernd unabhängig von der Stromstärke“ statt „annähernd proportional der Stromstärke“.



5. Bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure wirkt an Quecksilberkathoden ein Kaffeïnzusatz stets depolarisierend. An Bleikathoden bewirken kleine Mengen Kaffeïn eine (geringe) Potentialerhöhung und erst grössere eine Erniedrigung. Succinimid erzeugt an Quecksilber und Blei zunächst eine Erhöhung.

An einer Zinnkathode bewirkt Kaffeïnzusatz während der Elektrolyse eine Depolarisation, ohne dass Reduktion nachweisbar ist.

6. An einer Quecksilberkathode, also bei gleichbleibendem Potential in reiner Säure, fand sich für die Reduktion von Kaffeïn bei gleichbleibender Stromstärke zwischen dem Kathodenpotential während der Reduktion ε und dem Nutzeffekt N die Beziehung:

$$\varepsilon = a + b \log (100 - N).$$

7. An einer Bleikathode, an welcher das Kathodenpotential in reiner Säure durch Fremdmetallniederschläge variiert wurde, fand sich für die Reduktion des Kaffeïns bei gleichbleibender Stromstärke und Kaffeïnkonzentration die Beziehung:

$$\varepsilon = a_1 + b_1 \log N.$$

8. Dieses Resultat ist konform mit der von Haber und seinen Schülern bei der Reduktion des Nitrobenzols ohne Wasserstoffentwicklung gefundenen Beziehung zwischen Kathodenpotential und Stromstärke, wenn man bei unsern Versuchen nur den in jedem Moment auf die Kaffeïnreduktion entfallenden Stromanteil in Rechnung zieht.

9. Es wurde gezeigt, dass diese Befunde vorherzusagen sind, wenn man die Annahme macht, dass Wasserstoffgasbildung und Reduktionsvorgang an der Kathode vollkommen koordinierte, irreversible Vorgänge sind, und dass das Kathodenpotential seine Existenz der zwangsweisen Ansammlung von Wasserstoff in irgend einer Form in der Kathodengrenzschicht verdankt.

Würzburg, Chemisches Institut der Universität, Oktober 1904.



Referate.

196. Über die Befruchtung von Seeigeleiern durch Seesternsamen von Jacques Loeb (University of California Publications, Physiology **1**, 39—53. 1903). Es ist dem Verf. gelungen, dadurch, dass er Seewasser in bezug auf Hydroxylionen ca. $\frac{n}{3333}$ machte, die Eier des Seeigels (Strongylocentrotus purpuratus und Strongylocentrotus franciscanus) mit dem Sperma des Seesterns (Asterias ochracea) zu befruchten. Damit hat er etwas erreicht, was bis jetzt vergeblich versucht worden ist. Den von ihm eingeschlagenen Weg werden viele betreten, die sich mit Hybridisationsversuchen von nicht blutsverwandten Formen beschäftigen.

A. Kanitz.

---

197. Über die relative Giftigkeit von destilliertem Wasser, Zuckerlösungen und Lösungen von einzelnen Bestandteilen des Seewassers für Seetiere von Jacques Loeb (Pflügers Arch. f. d. ges. Physiol. **97**, 394—409. 1903 und University of California Publications, Physiology **1**, 55—69. 1903). Folgende Ergebnisse und Folgerungen des Verf. sind von besonderm Interesse. Dem destillierten Wasser gegenüber kann man die Seetiere in drei Gruppen einordnen. Den Formen der ersten Gruppe gegenüber besitzt destilliertes Wasser keine schädlichen Eigenschaften. Dass dies aber nicht daher rührt, dass die Tiere etwa mit einer Membran umgeben sind, welche absolut undurchlässig ist, ergibt sich daraus, dass schon kleine Veränderungen in der Konzentration von einzelnen Ionen ihren Tod herbeiführen können. Bei den Tieren dieser Gruppe lässt sich nicht alles durch Differenzen des osmotischen Druckes erklären. Die zur zweiten Gruppe gehörigen Tiere und Gewebe verhalten sich so, als wenn sie mit einer halbdurchlässigen Wand umgeben wären, welche durchlässig ist für Wasser, aber undurchlässig oder weniger durchlässig für Salze. Dabei gibt es hier bezüglich der Durchlässigkeit für Ionen die ausgedehntesten Abstufungen. Auch die roten Blutkörperchen gehören zu diesem Typus. Bei den Formen der dritten Gruppe diffundieren die Salze oder die Ionen aus dem Körper in das destillierte Wasser. Alle drei Gruppen haben das Gemeinsame, dass Salzlösungen, welche mit dem Seewasser isotonisch sind, aber nicht im „physiologischen Gleichgewicht" stehen, für sie giftig sind, sogar oft giftiger als destilliertes Wasser. Nach dem Verf. ist nämlich Seewasser eine für die in ihm lebenden Tiere physiologisch im Gleichgewicht stehende Flüssigkeit; d. h. eine solche Lösung, in welcher die verschiedenen Ionen in solcher Konzentration enthalten sind, dass ihre Giftwirkungen sich gegenseitig aufheben. Auch das Serum eines Tieres ist eine derartige Lösung für das betreffende Tier. Werden die Konzentrationsverhältnisse einer solchen physiologisch äquilibrierten Lösung in engen Grenzen variiert, so können die Tiere, resp. die Gewebe Eigenschaften zeigen, welche sie für gewöhnlich nicht besitzen, z. B. rhythmische Zuckungen und Erregbarkeitssteigerungen der Muskeln und Ner-

ven, künstliche Parthenogenese. Der Verf. ist überzeugt, dass diese Betrachtungsweise sich auch in der Pathologie als fruchtbar erweisen wird. *A. Kanitz.*

---

198. **Beiträge zur chemisch-technischen Analyse** von G. Lunge (Sonderabdruck aus der Zeitschr. f. angew. Chem. **17**, Heft 7, 8, 9, 1—25). Sie erhalten das Wesentliche des vom Verf. auf dem Berliner internationalen Kongress für angewandte Chemie Juni 1903 erstatteten Berichts, erweitert durch eine Zahl neuer Arbeiten. Da der Physikochemiker von der Massanalyse den ausgedehntesten Gebrauch macht, rechtfertigt sich die knappe Darstellung des ganzen Inhalts, wenn auch davon vieles wohlbekannt ist. Es ergibt sich aus des Verf. Versuchen, dass auch Jenaer Glas beim längern Kochen mit Alkalien nicht unbeträchtlich angegriffen wird; man soll darum zum Kochen beim Titrieren nur Porzellan-, Silber- oder Platingefässe verwenden und Titrationsmethoden bevorzugen, welche in der Kälte ausführbar sind. Spezielle Versuche zeigen, dass durch Vaseline weder Jod-, noch Permanganatlösungen nennenswert reduziert werden. Von Kautschuk wird Permanganat kaum verändert, dagegen selbst $^1/_{100}$-norm. Jod sehr stark. Einfetten des Bürettenhahns ist also unbedenklich. — Man soll das wahre Liter verwenden! Die Schellbachschen Büretten genügen allen Anforderungen an die Genauigkeit der Ablesung nicht; dagegen empfiehlt Verf. die von Dr. H. Göckel (Chem. Ztg. 1903, 1036) modifizierte Bergmannsche Blende beim Ablesen sehr. Schwimmer verwendet Verf. nicht mehr. Wegen des sonst nicht ganz scharfen Umschlags soll man beim Titrieren mit Methylorange nicht unter $^1/_5$-norm. Säure verwenden. Phenolphtaleïn soll nur, wo unbedingt notwendig (schwache Säuren) und womöglich in der Siedehitze gebraucht werden. Verf. findet, dass, wenn man Salzsäure mit $^1/_5$-norm. Barytlösung (welche von der Kohlensäure geschützt ist) titriert, man Unterschiede bis zu 0·57 % erhält, je nachdem man Methylorange oder Phenolphtaleïn als Indikator verwendet. Der Vorschlag, wegen des für manche leichter erkennbaren Farbenumschlags Nitrophenol an Stelle von Methylorange zu verwenden, ist nach Verf. Versuchen nicht annehmbar, da sowohl *p*- wie *o*-Nitrophenol von CO_2 nicht unbeträchtlich beeinflusst werden. Das von J. Wolf (Compt. rend. 23. Apr. 1900) ganz besonders für Titration der Borsäure empfohlene Ferrisalicylat besitzt keine Vorzüge gegenüber Methylorange. Im Gegensatz zu Meinecke und in Übereinstimmung mit Jul. Wagner findet Verf., dass das Kaliumbijodat nicht „analytisch rein" bezogen werden kann. Das umkristallisierte Salz gibt beim Titrieren mit Methylorange als Indikator ebenso wie Jodsäure 0·5 % zu niedrige Werte. Also ist die Jodsäure schon eine zu schwache Säure, um mit Methylorange als Indikator titriert werden zu können. Mit Phenolphtaleïn als Indikator erhält man für das Bijodat richtige, jedoch etwas schwankende Resultate. Verwendet man Natronlauge als Base, so muss man kochen; mit Baryt kann man es auch in der Kälte titrieren, jedoch wird Baryt in der Technik wegen der Schwierigkeit bei der Verdünnung keinen Eingang finden. Mit wiederholt, genau nach den betreffenden Vorschriften hergestellten Kaliumtetroxalat erhielt Verf. Differenzen bis zu 0·9 %, und darum erfüllt nach ihm: „Weder das nach Jul. Wagner, noch das nach Kühlings Vorschrift von Dritten dargestellte Kaliumtetroxalat die Eigenschaften einer zuverlässigen Ursubstanz für Alkalimetrie (oder Oxydimetrie), dass sie nämlich bei Befolgung der veröffentlichten Vorschriften überall die gleichen Resultate ergeben müsse." Das von S. P. L. Sörensen sehr

warm empfohlene, von Kahlbaum völlig wasserfrei beziehbare Natriumoxalat gibt, wenn es genau nach den Vorschriften des Verf. in Na_2CO_3 übergeführt und in der Kälte einfach mit Methylorange als Indikator titriert wird, eine für geübte Hände vorzügliche Kontrolle der Sodaeinstellung, sowie gleichzeitig eine gute Ursubstanz für die Oxydimetrie. Die beste Ursubstanz für die Alkalimetrie und Acidimetrie bleibt nach Verf. Soda, Cl'- und SO_4''-frei im Sandbade im Platintiegel bei 270—300° eine halbe Stunde lang erhitzt. (Erhitzen auf nur 180—200° gibt 0·1% zu hohe Werte.) Thiosulfat und Natriumarsenit geben übereinstimmende Resultate, titriert man auf „blau", so erhält man etwas zu hohe Werte, da zur Hervorbringung der Blaufärbung der Stärkelösung ein geringer Jodüberschuss erforderlich ist. Verf. hält die Einstellung des Thiosulfats mit Jod, wie sie in Treadwells Lehrbuch der quantitativen Analyse, 2. Aufl. Seite 448 beschrieben wird, für die beste Art. Bei Verwendung von Kaliumbijodat musste man nach Verf. die Thiosulfatlösung doch erst mit Jod einstellen. Das von Kalmann empfohlene Verfahren: in eine Natriumsulfitlösung Jod fliessen zu lassen und den neben Natriumsulfat entstandenen Jodwasserstoff alkalimetrisch zu bestimmen, verursacht dadurch, dass das Natriumsulfit sehr schwer vollkommen carbonatfrei erhalten werden kann, und deswegen besondere Kautelen einzuhalten sind, nicht unbeträchtliche Schwierigkeiten. Bei der Oxydimetrie empfiehlt Verf., mit Oxalsäure, welches alkalimetrisch eingestellt worden ist, einzustellen. Mit der so eingestellten Permanganatlösung kann man dann den Wirkungswert einer Blumendrahtprobe bestimmen und damit, da dieser sich nicht verändert, weitere Permanganatlösungen einstellen. An Stelle des Bunsenventils beim Auflösen des Eisens verwendet Verf. den Contat-Göckelschen Aufsatz. Wie schon erwähnt, lässt sich auch das Natriumoxalat gut als Ursubstanz für Oxydimetrie verwenden, nicht aber das Kaliumtetroxalat. *A. Kanitz.*

---

199. Über die Abspaltung von Wasserstoffion aus Methylengruppen von Julius Wagner und Felix Hildebrandt (Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 4129—4131. 1903). Gegenüber Ehrenfeld (Zeitschr. f. Elektrochem. **9**, 335. 1903), welcher angibt, dass er bei der Titration von äquivalenten Mengen Bernsteinsäure, Malonsäure und Oxalsäure, die erstern beiden mehrere Prozente stärker gefunden habe als die letztere, stellen Verff. fest, dass sie Bernsteinsäure, Benzoesäure, Weinsäure, Zimtsäure, Salicylsäure, Kaliumbitartrat, Kaliumbijodat und Kaliumtetroxalat mit Baryumhydroxyd und Phenolphtaleïn als Indikator in der Siedehitze titriert haben und für äquivalente Mengen der genügend gereinigten Säuren auf ein Tausendstel übereinstimmende Resultate erhalten haben. In der Kälte verbrauchten sie eine Kleinigkeit mehr Alkali, wegen der Luftkohlensäure. Eine Abspaltung von Wasserstoffion aus der Methylgruppe lässt sich somit mittels Titration nicht nachweisen. Malonsäure gibt in der Kälte mit den andern Säuren übereinstimmende Werte; in der Hitze verbraucht sie aber um so weniger Alkali, je länger man sie vor der Titration kocht, da dabei eine langsame Spaltung in Essigsäure und Kohlensäure stattfindet. *A. Kanitz.*

---

200. Die Inversionsgeschwindigkeit des Menthons von Carl Tubandt (Inaug.-Diss. Halle a./S., 1904, 64 S.). Der von E. Beckmann entdeckte Übergang des R- oder L-Menthons in die entgegengesetzte Modifikation, welcher nach

D. Vorländer in Gegenwart von Natriumäthylat in absolut-alkoholischer Lösung überraschend leicht erfolgt und sich polarimetrisch bequem verfolgen lässt, wurde näher studiert. Die Ergebnisse des Verf. sind die folgenden: Während die Drehung der zwei Menthone im unverdünnten Zustand die gleiche ist, dreht in alkoholischer Lösung das *R*-Menthon stärker. Die Drehung eines Gemisches der beiden ist das Additive der Einzeldrehungen. Somit kann man die Konzentration des Menthons der Drehung proportional setzen. Eine alkoholische Lösung war nach acht Monaten noch vollständig unverändert. In Gegenwart von 0·02 Mol. Natriumäthylat in absolut-alkoholischer Lösung erfolgt bei 20° die Inversion so rasch, dass das Gleichgewicht in sechs Stunden praktisch vollkommen erreicht ist. Die Reaktionskonstanten stimmen, für eine monomolekulare Reaktion berechnet, gut überein. Dementsprechend ist die Reaktionsgeschwindigkeit von der anfangs vorhandenen Menthonmenge unabhängig. Der Konzentration des Natriumäthylats ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional, nur in Gegenwart von sehr kleinen Mengen Natriumäthylat (von 0·0025 Mol. ab) nimmt dieselbe schneller ab als die Konzentration. Neutralsalze (untersucht wurden: *Na*-Acet., *NaBr*, Dimethylhydroresorcin, acetessigsaures *Na* bis zu 2·6 Mol.) beeinflussen die Inversionsgeschwindigkeit nicht, ebensowenig neutrale Ester (untersucht wurden: essigsaures, phenylessigsaures, benzoesaures Äthyl bis zu 10 Mol.), wenn sie während der Beobachtungszeit nicht merklich zersetzt werden. In Gegenwart von Ameisensäure und oxalsaurem Äthyl, welche stark verseift werden, erhält man stark abnehmende Konstanten. Beimengungen von Menthol und Menthon, welche beide die Polarisationsebene drehen und vom Natriumäthylat nicht invertiert werden, üben keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus. Sowohl durch Beimischungen von Wasser, wie von Benzol wird die Reaktionsgeschwindigkeit herabgesetzt. Die Bestimmung des Temperaturkoeffizienten ist in Aussicht genommen. Vorläufige Versuche zeigen, dass eine Erhöhung der Temperatur um 1° das Ansteigen der Inversionskonstante um ca. 4% verursacht. Zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und der Inversionsgeschwindigkeit besteht kein Zusammenhang, woraus Verf. folgert, dass die Inversion nicht allein durch die C_2H_5O-, *OH*- oder *Na*-Ionen bedingt ist (*Na*-Ionen können auf den Vorgang nicht von Einfluss sein, da, wie oben mitgeteilt, Verf. gefunden hat, dass *NaBr*, *Na*-Acet. usw. die Reaktionsgeschwindigkeit unbeeinflusst lassen. Der Ref.). Während die in wässeriger Lösung ziemlich starke Base Diäthylamin auf die Inversionsgeschwindigkeit kaum von Einfluss ist, invertiert Tetramethylammoniumhydroxyd fast so stark wie Natriumäthylat oder Natriumhydroxyd (diese Versuche wurden in einem Alkohol—Wassergemisch ausgeführt). Starke Säuren invertieren sehr schnell. *HCl* mehr als dreimal so schnell wie Natriumäthylat, schwache Säuren (auch schon Essigsäure) fast gar nicht. Jedoch besteht hier zwischen Konzentration und Inversionsgeschwindigkeit (möglicherweise wegen eventueller Esterbildung) keine Proportionalität. Alle bis jetzt mitgeteilten Ergebnisse wurden ausgehend von *L*-Menthon gefunden; wie aber Verf. zeigt, gelangt man zu ganz denselben Ergebnissen, wenn man von *R*-Menthon ausgeht. Da aber beim Gleichgewicht bei 20° 37·8% *L*-Menthon und 62·2% *R*-Menthon vorhanden sind und somit, bei derselben Beobachtungsdauer von *L*-Menthon ausgehend, ein fast doppelt so grosser Drehungswinkel durchgelaufen wird, wie umgekehrt, ist das Arbeiten mit *L*-Menthon wegen der Verminderung der Beobachtungsfehler vorzuziehen. Verf. erhielt, wie es auch die Theorie erfordert, bei Verwendung eines beliebigen Katalysators immer dasselbe Gleichgewicht.

Da die Inversionsgeschwindigkeit dem Natriumäthylat proportional gefunden worden ist, versuchte Verf. die relativen Affinitätsgrössen von schwachen Säuren auf Grund ähnlicher Überlegungen, wie solche für die Hydrolyse bekannt sind, zu messen. Er nahm an: Ein Natriumsalz wird durch Alkohol um so stärker gespalten werden, je schwächer die zugehörige Säure ist, resp. bringt man Natriumäthylat mit einer Säure zusammen, so wird vom Äthylat um so mehr verschwinden — und die Geschwindigkeit der Menthoninversion um so mehr abnehmen —, je stärker die Säure ist. Es stellte sich heraus, dass in 0·02 mol. Lösung Acetessigester 94 %, Malonsäurediäthylester 32 % des Natriumäthyls verbraucht haben. Besondere Versuche zeigten, dass Natrium—Malonester in Malonester gelöst, keine Inversion hervorbringt. Ersetzt man in Acetessig- und Malonsäureester einen Wasserstoff durch Alkyl, so wird der Säurecharakter geschwächt, ersetzt man alle beide, vollständig aufgehoben. Die Abhängigkeit der Alkoholyse von der Konzentration lässt sich, wie Versuche mit Natriummalonester zeigen, durch die bekannte, für die Hydrolyse geltende Formel darstellen. Verf. erblickt darin einen neuen Beweis dafür, dass Malonsäureester eine wirkliche Säure ist. Durch Messung der Inversionsgeschwindigkeit findet Verf., dass Triphenylmethan, Benzylalkohol, Trimethylcarbinol, Triphenylcarbinol, Harnstoff kein; Desoxybenzoin, Acetoxim sehr wenig; Succinimid, Cyanessigsäure, Phtalimid fast alles; Acetylaceton, Dimethylhydroresorcin, Essigsäure, H_2S alles Natriumäthylat in Anspruch nehmen. *HCN* und Äthylsulfhydrat sind etwas schwächer wie Acetessigester, Phenol liegt zwischen Malon- und Acetessigester.

A. Kanitz.

---

201. Über Doppelsalze des Antimontrichlorids von Eduard Jordis (Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 2539—2544. 1903). Um seinem Schüler Seidel das Arbeitsfeld zu sichern, veröffentlicht Verf. die von demselben bisher mittels fraktionierter Fällung erzielten Resultate und gibt eine kurze Schilderung der Versuche, aus welchen zu ersehen ist, wie sehr die Verhältnisse von äussern Umständen abhängen, eine Erscheinung, die natürlich nach den Lehren der physikalischen Chemie vorausgesehen werden musste. Sie zeigen aber auch, dass die Doppelsalze keineswegs immer genau der Formel, z. B. $2\,KCl.SbCl_3$ entsprechen, sondern bald etwas mehr KCl, bald etwas mehr $SbCl_3$ enthalten, ja, dass zwischen $SbCl_3$ und $3\,KCl\,.\,SbCl_3$ wahrscheinlich, jede denkbare Stufe dargestellt werden kann. Daher sind auch die Formeln Saunders' u. a., $10\,SbCl_3\,.\,23\,KCl$ keineswegs zweifelhaft, sondern vollkommen den Tatsachen entsprechend, als $SbCl_3\,.\,2{\cdot}3\,KCl$ zu schreiben. Man hat es eben hier neben der nach diesen Funden doch zweifelhaften Doppelsalzbildung auf alle Fälle noch mit isomorpher Beimischung von KCl zum Doppelsalz zu tun, die weiterhin in einer Beimischung von $SbCl_3$ zum Doppelsalz $KCl\,.\,SbCl_3$ wiederkehrt. Denn diese Körper sind kristallographisch durchaus einheitlich und kein Gemenge. Seit den Untersuchungen Retgers' sind derartige Dinge ja durchaus nicht sehr erstaunlich. Merkwürdig dagegen ist der Körper $6\,KCl\,.\,SbCl_3$, über den noch weitere Erfahrungen gesammelt werden müssen."

A. Kanitz.

Nachricht.

Die beständig zunehmende Arbeit auf dem Gebiete der allgemeinen und physikalischen Chemie hat dazu geführt, dass trotz der Begründung mehrerer neuer Organe für das gleiche Gebiet das den Herausgebern dieser Zeitschrift zugesandte wertvolle Material die Aufnahmefähigkeit derselben erheblich überschritten hat. Die Folge davon ist zunächst eine Vermehrung der jährlichen Bändezahl, und als diese die äusserste Grenze erreicht hatte, eine starke Verzögerung in der Veröffentlichung der eingesendeten Manuskripte gewesen. Dass ein solcher Zustand nicht dauern durfte, ist offenbar; eine Abhilfe kann aber nur durch die vereinten Bemühungen der Herausgeber und der Autoren erzielt werden.

Seitens der Herausgeber ist beschlossen worden, angesichts der vielfältigen, anderweit leicht zugänglichen Registrierarbeiten künftig den *Referatenteil* der Zeitschrift *eingehen* zu lassen, und zwar dergestalt, dass die Referate über die bis zum Schlusse des Jahres 1904 veröffentlichten Arbeiten noch gebracht, die neuen Arbeiten aber von 1905 ab nicht mehr referiert werden sollen. Dies wird auch durch den Umstand gerechtfertigt, dass die allgemeine und physikalische Chemie gegenwärtig sich in einem Zustande stetiger wissenschaftlicher Entwicklung befindet, für welchen eine fortlaufende kritische Mitarbeit nicht mehr notwendig ist. Die *Bücherschau* soll dagegen *bestehen* bleiben. Hierdurch kann fast ein Band jährlich erspart werden.

Seitens der Autoren wird die *grösstmögliche Kürze ihrer Mitteilungen*, soweit sie sich ohne Fortlassung wesentlichen Inhaltes erreichen lässt, dringend erbeten. Die Herausgeber haben sich in letzter Zeit wiederholt genötigt gesehen, den Herren Verfassern ihre Abhandlungen mit der Bitte um eine verkürzende Umarbeitung zurückzugeben; eine solche für beide Teile peinliche Notwendigkeit wird durch Beachtung der eben ausgesprochenen Bitte vermieden werden, deren Erfüllung nicht minder im Interesse der Autoren wie in dem der Leser liegt.

Auf solche Weise darf gehofft werden, dass künftig jährlich in der Regel nicht mehr als drei Bände erforderlich sein werden.

Die Herausgeber
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Auszug aus den Erläuterungen
zum Namen- und Sachregister
zu den Bänden 1—24
der
Zeitschrift für physikalische Chemie.

I. Namenregister.

1. Die Titel der Abhandlungen entsprechen im allgemeinen dem vom Verfasser gewählten Wortlaut. Kürzungen finden statt, wo dies im Interesse grösserer Übersichtlichkeit ohne Beeinträchtigung des Verständnisses möglich ist.

2. Sind mehrere Autoren als Verfasser, Herausgeber, Bearbeiter usw. angegeben, so ist die Abhandlung unter dem Namen eines jeden derselben aufgeführt. Dies ist auch dann der Fall, wenn aus dem Inhalt der Arbeit hervorgeht, dass ein im Titel nicht genannter Autor die betreffende Arbeit in ihren wesentlichsten Teilen ausgeführt hat.

3. Abhandlungen und Büchertitel, die dem Abschnitt „Referate“ oder „Bücherschau“ entnommen sind, tragen die Bezeichnung „*R*“.

4. Die Veröffentlichungen eines jeden Autors sind chronologisch geordnet.

5. Abkürzungen von Worten finden im Autorenregister nicht statt.

Beispiel:

Walden, Paul

Jahr	Band, Seite		Titel
1887	**1,** 529		Bestimmung der Molekulargrössen von Salzen aus der elektrischen Leitfähigkeit ihrer wässerigen Lösungen.
1888	**2,** 49		——— ———
1889	**4,** 583	*R*	Bisubstituierte Bernsteinsäuren.
1890	**5,** 612	*R*	Physikalische Konstanten der substituierten Äthenyltrikarbonsäureester.
1891	**8,** 433		Affinitätsgrössen organischer Säuren und ihre Beziehungen zur Konstitution. I. Dikarbonsäuren.
1892	**10,** 563		——— ——— II. Trikarbonsäuren.
1892	**10,** 638		——— ——— III. Monokarbonsäuren.
1892	**10,** 699		Diffusionserscheinungen an Niederschlagsmembranen.
1893	**11,** 694	*R*	Vermeinte optische Aktivität der Chlorfumarsäuren und optisch aktive Halogenbernsteinsäuren.
1893	**12,** 803	*R*	Handbuch der Stereochemie. 1. Teil.
1894	**15,** 196		Optische Drehung der Ionen.
1894	**15,** 638		Optische Drehung einiger Derivate des aktiven Amylalkohols.
1895	**16,** 757	*R*	Handbuch der Stereochemie. 2. Band.
1895	**17,** 245		Optisch aktive Derivate der Bernsteinsäure.
1895	**17,** 705		Optisch aktive Derivate der Phenylessigsäure und optische Superposition.
1895	**18,** 524	*R*	Optisch aktive Halogenverbindungen.
1896	**20,** 377		Optische Drehung stereoisomerer Verbindungen.
1896	**20,** 569		Einfluss der Bindung auf das optische Drehungsvermögen.
1896	**21,** 187	*R*	Optisch aktive Halogenverbindungen.
1896	**21,** 189	*R*	Gegenseitige Umwandlung optischer Antipoden.
1896	**21,** 190	*R*	Charakteristik optisch isomerer Verbindungen.
1897	**23,** 560	*R*	Kristallform optisch aktiver Körper.

II. Sachregister.

1. Im Sachregister ist ausser sämtlichen Messungen und Beobachtungsangaben auch der Text der Abhandlungen und Referate berücksichtigt.

2. Allen Angaben ist der Name des Autors (Vorname abgekürzt) beigefügt, z. B.:

Wismuth, *Dpf d* (H. Biltz u. V. Meyer) **4,** 257.
Chlorwasserstoff, *E L* in Äthyläther (J. Kablukoff) **4,** 431.

3. Sind in einer Abhandlung Beobachtungen aus anderen Zeitschriften und Schriftwerken mitgeteilt, so ist vor den Namen des betreffenden Autors das Wort „nach" gesetzt, z. B.:

Äthylalkohol, Wärmekapacität (nach J. H. Schüller) **15,** 119.

4. Sind Gruppen von Körpern wie z. B. Salze, Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Säuren, Alaune, Natriumsalze, Sulfate, Perjodate etc. Gegenstand der Untersuchung gewesen, so finden sich die betreffenden Notizen einmal unter diesem gemeinschaftlichen Namen und ausserdem bei den einzelnen Substanzen, z. B.

Salze, *d* wasserlöslicher (J. W. Retgers) **3,** 289.
Säuren, *E L* organischer (W. Ostwald) **3,** 170. 241. 369.

5. Bei einigen Sammelbegriffen, z. B. Atomgewichte, sind ausser den allgemeinen Angaben auch die einzelnen Bestimmungen alphabetisch zusammengestellt, z. B.:

Atomgewicht, Basis (B. Brauner) **4,** 126.
— des Chroms (S. G. Rawson) **3,** 611.
— Einheit (L. Meyer u. K. Seubert) **4,** 126.
— — — (W. Ostwald) **4,** 126.
— des Goldes (J. W. Mallet) **4,** 478.
— des Sauerstoffs (C. W. Morley) **3,** 141.

6. Bezeichnungen wie: Ortho, Meta, Para, Iso, Pseudo, alpha, beta, pyro usw. sind im Register in der allgemein üblichen Weise durch *o-*, *m-*, *p-*, *i-*, *ψ-*, *α-*, *β-*, etc. abgekürzt. Diese Buchstaben haben auf die alphabetische Anordnung im Register keinen Einfluss.

7. Substituierende Atome und Atomgruppen stehen vor der Basis, z. B.: Brombenzol, Nitromethan. Bei mehrfacher Substitution treten die Bezeichnungen: *„Di"* *„Tri"* *„Tetra"* bei vollendeter Substitution die Vorsilbe *„Per"* vor das Wort. Bei einfacher Substitution fällt die Bezeichnung *„Mono"* fort.

8. Hat ein Körper eine bestimmte allgemein gebräuchliche Bezeichnung z. B. Anilin für Amidobenzol, so ist er mit Hinweis an der betreffenden Stelle (also hier beim Artikel Amidobenzol) unter dieser Bezeichnung aufgeführt.

9. Salze sind sowohl bei den betreffenden Basen wie auch bei den Säuren aufgeführt, z. B.:

Natrium, salpeters., *d* (R. Krikmeyer) **21,** 87.
Salpeters. Natrium, *d* (R. Krikmeyer) **21,** 87.
Allozimmts. Äthyl, *Rf* (J. W. Brühl) **21,** 404.
Äthyl, allozimmts., *Rf* (J. W. Brühl) **21,** 404.

10. Doppelsalze und komplexe Salze sind ebenfalls sowohl bei den betreffenden Basen, wie auch bei den Säuren aufgeführt. Z. B.:

Calcium-Kupfer, essigs., *Umw T* (H. W. B. Roozeboom) **2,** 517.
Kupfer-Calcium, essigs., „ „ „ „
Essigs. Calcium-Kupfer, „ „ „ „
Essigs. Kupfer-Calcium, „ „ „ „
Schwefels. Natrium-Magnesium siehe Astrakanit.
Schwefels. Magnesium-Natrium siehe Astrakanit.
Natrium-Magnesium, schwefels. siehe Astrakanit.
Magnesium-Natrium, schwefels. siehe Astrakanit.
Astrakanit, *Umw T* (H. W. B. Roozeboom) **2,** 514.

11. Bei den Salzen der Halogenwasserstoffsäuren (einschl. Cyan- und Rhodanwasserstoffsäure) ist einmal die Base und das andere Mal das Halogen vorangestellt, z. B.:

Baryumchlorid, *Smp Ern* in Wasser (H. C. Jones) **11,** 539.
Chlorbaryum, *Smp Ern* in Wasser (H. C. Jones) **11,** 539.

12. Ist das Oxydul- und Oxydsalz eines Metalles bekannt, so werden diese durch ein vorgesetztes *o*- (Oxydul) bzw. *i*- (Oxyd) unterschieden, z. B.:

***i*-Quecksilberchlorid,** Einfl. auf die *Zucker Inv* (J. Spohr) **2,** 202.
Chlor *i*-Quecksilber, „ „ „ „ „ „
Schwefels. *o*-Eisen, *d* (J. W. Retgers) **3,** 311.
***o*-Eisen, schwefels.** „ „ „

13. Ester sind im allgemeinen in derselben Weise wie die Salze aufgeführt, z. B.

Essigs. Aethyl und
Äthyl, essigs.

14. Die Beobachtungen, die sich auf die Dampfdruckerniedrigung, Schmelzpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung beziehen, sind sowohl beim Lösungsmittel wie auch beim gelösten Körper registriert, z. B.:

Benzol, *Sdp Erh* dch. Anthracen (E. Beckmann) **6,** 439.
— „ „ „ Benzil „ „
Anthracen, *Sdp Erh* in Benzol (E. Beckmann) **6,** 439.
— „ „ in Schwefelkohlenstoff (E. Beckmann) **6,** 447.

15. Die Abkürzungen des Sachregisters zerfallen in zwei Klassen:

a. Worte, bei denen in der Regel nur die Endung gekürzt ist, und welche daher ohne weiteres verständlich bleiben.

b. Zeichen ohne Abkürzungspunkte, welche aus einem oder mehreren charakteristischen Buchstaben bestehen.

Berichtigungen sind sowohl im Namen- wie auch im Sachregister berücksichtigt. Z. B.:

Lussana, S.
1891 **7,** 229 *R* Durchgang des nascierenden Wasserstoffs durch Eisen bei gewöhnlicher Temperatur. (Vgl. Berichtigung **7,** 336.)

Tabelle der Abkürzungen, die aus einem oder mehreren charakteristischen Buchstaben bestehen.

A	= Atom (NB. diese Abkürzung wird nur dann gesetzt, wenn noch ein anderes Wort dabei steht, also nur in folgenden Verbindungen: *A G*, *A Rf*, *A W*.)
A G	= Atomgewicht
A Rf	= Atomrefraktion
A W	= Atomwärme
Absorpt	= Absorption, Absorptionskoëffizient
Absorpt Spektr	= Absorptionsspektrum
Aff K	= Affinitätskonstante
Ausd	= Ausdehnung, Ausdehnungskoëffizient
Bildg W	= Bildungswärme
Dpf	= Dampf (vergleiche Atom)
d	= Dichte, spezifisches Gewicht
Dpf d	= Dampfdichte
Dpf Dr	= Dampfdruck (Dampfspannung)
Dpf Dr Verm	= Dampfdruckverminderung
Dpf W	= Dampfwärme, latente Dampfwärme

Diffs = Diffusion, Diffusionsgeschwindigkeit
Di E K = Dielektrizitätskonstante
Dispers = Dispersion
Dr = Druck (vergleiche Atom)
Diss = Dissociation, Dissociationsgrad
Diss Dr = Dissociationsdruck
E Diss = elektrolytische Dissoziation, elektrolytischer Dissociationsgrad
E L = elektrische Leitfähigkeit
E M K = elektromotorische Kraft
G = Gewicht (vergleiche Atom)
Gschw = Geschwindigkeit (vergleiche Atom)
i = isotonischer Koëffizient, i-Wert
Inv = Inversion, Inversionskonstante, Inversionsgeschwindigkeit
K = Koëffizient, Konstante (vgl. Atom)
Kompr = Kompressibilität, Kompressibilitätskoëffizient
Krit Dr = kritischer Druck
Krit T = kritische Temperatur
Krit V = kritisches Volum
Ls = Lösung
Ls W = Lösungswärme
Lsl = Löslichkeit
M = Molekel, molekular (vergleiche Atom)
Magnet Rot = magnetische Rotation
MDpfDr Verm = molekulare Dampfdruckverminderung
M G = Molekulargewicht
M Rf = Molekularrefraktion
M Rot = molekulare optische Drehung
M Sdp Erh = molekulare Siedepunktserhöhung
M Smp Ern = molekulare Schmelzpunktserniedrigung, molekulare Gefrierpunktserniedrigung
M V = Molekularvolum
M W = Molekularwärme
Neutr = Neutralisation
Neutr W = Neutralisationswärme
Oflsp = Oberflächenspannung
Osm Dr = osmotischer Druck
Pot Diff = Potentialunterschied, Potentialdifferenz
Rbg = Reibung, innere Reibung
Rk = Reaktion
Rk Gschw = Reaktionsgeschwindigkeit
Rk W = Reaktionswärme
Rf = Refraktion, Brechungsexponent
Rot = optische Drehung, Drehung
Sdp = Siedepunkt
Sdp Erh = Siedepunktserhöhung
Smp = Schmelzpunkt, Gefrierpunkt
Smp Ern = Schmelzpunktserniedrigung, Gefrierpunktserniedrigung
Sp = spezifisch (vgl. Atom)
Sp Rf = spezifische Refraktion
Sp Rot = spezifische optische Drehung
Sp V = spezifisches Volum
Sp W = spezifische Wärme
Spektr = Spektrum
T = Temperatur (vgl. Atom)
T K = Temperaturkoëffizient
Umw = Umwandlung
Umw Gschw = Umwandlungsgeschwindigkeit
Umw T = Umwandlungstemperatur
V = Volum (vgl. Atom)
Vrbr W = Verbrennungswärme
Vrdpf W = Verdampfungswärme
Vrsf = Verseifung, Verseifungskonstante, Verseifungsgeschwindigkeit
W = Wärme (vgl. Atom)
Wndrg = Wanderung, Wanderungsgeschwindigkeit
Zucker Inv = Zuckerinversion

Druck von Pöschel & Trepte in Leipzig.

